

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

A. LAMOTTE

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

PREMIERE THESE

Contribution à l'étude des esters phosphoriques et thiophosphoriques et du O. O. di (2 aminoéthyl) dithiophosphate

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 Mai 1967, devant la Commission d'Examen.

MM. J.-C. MERLIN	Président
M. PORTHAULT	} Examineurs
M ^{lle} G. THOMAS	
MM. J. TOUSSET	
G. TRIDOT	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1967

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

A. LAMOTTE

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Attaché de Recherches au C. N. R. S.

PREMIERE THESE

Contribution à l'étude des esters phosphoriques et thiophosphoriques et du O. O. di (2 aminoéthyl) dithiophosphate

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 Mai 1967, devant la Commission d'Examen.

MM. J.-C. MERLIN	Président
M. PORTHAULT	} Examineurs
M ^{lle} G. THOMAS	
MM. J. TOUSSET	
G. TRIDOT	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1967



Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri,
DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean.

Doyen

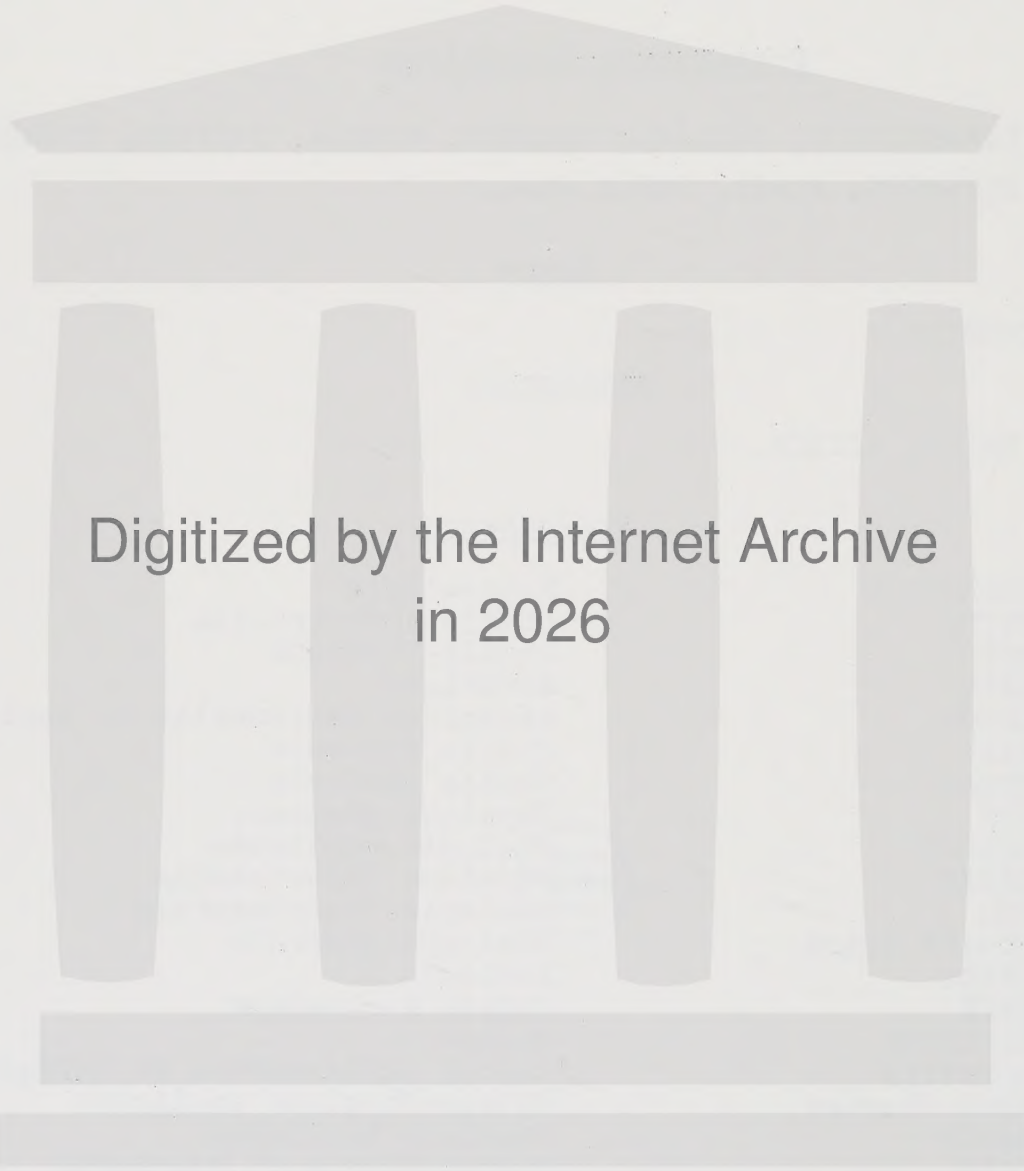
M. BRACONNIER.

Assesseurs

MM. L. DAVID, BOIDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie générale II
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552604_0038

MM. MERLIN	Chimie Analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique
LEGAY	Biologie animale
LAFORGUE	Physique
GERMAIN	Chimie
CHENEVOY	Géologie appliquée
BIGAY	Astronomie

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C.S.U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
MM. DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
MM. LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
MICHEL Georges	Biochimie
PICARD Philippe	Mathématiques
LEBRETON	Biologie végétale
TOUSSET	Chimie propédeutique

Maîtres de conférences

MM. DEMARCQ	Géologie générale
DAVID Jean	Biologie animale
FEUVRAIS	Physique-Electricité
SCHMITT	Physique C.P.E.M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques

MM. BETHOUX
Mle CALAIS
M. GUSAKOW
Mle THOMAS
MM. AUBIN
BUCHWALTER
BOUZON
COSNIER
Mle LAMOURE
MM. PORTHAULT
VALLET
HAUGAZEAU
ENAY
BERTHET
BRUN
DELMAU
EL BAZ
FONTANGES
HUET

Mathématiques T.M.P.
Mathématiques
Physique
Chimie Minérale
Analyse numérique
Mathématiques
Mathématiques C.S.U
Psychophysiologie
Biologie végétale
Chimie C.S.U
Chimie macromoléculaire
Analyse numérique
Géologie
Biologie végétale C.P.E.M.
Biologie animale
Physique
Physique-Electricité
Physiologie
Chimie C.P.E.M.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A mes parents

auxquels je dois la situation qui m'a permis
d'entreprendre ce travail.

A Noëlle, ma femme

qui m'a encouragé tout au long de mes recherches

A ma fille

dont le sourire a atténué les
moments difficiles rencontrés
au cours de cette thèse.

A MON MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR J.C. MERLIN

En témoignage de sincère reconnaissance

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences de Lyon sous la direction de Monsieur le Professeur J.C. MERLIN.

Nous sommes heureux de lui témoigner notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail, pour la bienveillance avec laquelle il a dirigé nos recherches et la formation scientifique qu'il nous a donnée. Nous lui sommes particulièrement reconnaissant pour la confiance qu'il nous a toujours témoignée.

Qu'il nous soit permis d'adresser à Monsieur le Professeur G. TRIDOT, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de LILLE, tous nos remerciements pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de se joindre aux Membres du Jury.

Nous sommes reconnaissant à Mademoiselle G. THOMAS et à Monsieur J. TOUSSET, Professeurs à la Faculté des Sciences de LYON, d'avoir bien voulu faire partie de notre Jury.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur PORTHAULT pour tous les conseils qu'il a bien voulu nous prodiguer au début de ce travail, et de l'intérêt qu'il a toujours porté à nos recherches. Nous le remercions vivement pour l'honneur et la joie qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique. Nous prions Monsieur le Directeur et Messieurs les Membres de la Commission de Chimie Minérale et Analytique de trouver ici l'expression de toute notre gratitude.

Qu'il nous soit permis d'adresser à Monsieur le Professeur J. PRIGENT, de la Faculté des Sciences de RENNES, tous nos re-

merciements pour avoir accepté de nous parrainer auprès du Centre National de la Recherche Scientifique.

Il nous reste à exprimer toute notre sympathie à Madame MOSONI pour son aide désintéressée, et à Monsieur COURTEMANCHE pour sa collaboration fructueuse.

Que tous nos camarades de Laboratoire trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

I N T R O D U C T I O N

Il n'est pas nécessaire de rappeler dans le détail l'importance actuelle des dérivés du phosphore dans tous les domaines : minéral, organique ou biologique. Dans le domaine minéral, ils sont utilisés pour le traitement des eaux, dans les détergents, les engrais... Dans le domaine biologique, les composés contenant du phosphore sont très nombreux et un grand nombre sert d'intermédiaire dans certaines synthèses. Mais le rôle le plus important des dérivés du phosphore se situe dans le domaine organique, celui des esters phosphoriques et de leurs dérivés. Ils sont utilisés comme pesticides, insecticides, fongicides... Ce sont des agents de stabilisation dans les huiles minérales, plastifiants et mouillants.

Ces dernières années, ils ont pris une part prépondérante dans l'extraction. Les phosphates les plus utilisés pour les extractions de métaux sont le tributylphosphate, l'acide di(2 éthylhexyl)phosphorique et le diéthylphosphate. Une autre catégorie de dérivés phosphorés, les thiophosphates, ont acquis une très grande importance comme agents d'extraction et notamment l'acide diéthylldithiophosphorique.

L'importance et la variété de ces dérivés phosphoriques et thiophosphoriques sont telles que les méthodes d'analyse courantes : analyse élémentaire et analyses spectrales sont devenues insuffisantes. Ces produits sont déjà très difficiles à obtenir, et cette difficulté augmente avec le nombre d'atomes de phosphore. De plus, en 1960, VAN WAZER, à la suite d'une étude des esters phosphoriques par résonance magnétique nucléaire, a émis l'hypothèse que les esters polyphosphoriques n'étaient pas des produits purs mais des équilibres de réorganisation. Ces équilibres de réorganisation ne sont pas décelables par les analyses habituelles.

Nous avons pensé à une méthode de séparation relativement récente, la chromatographie, pour obtenir une méthode d'analyse rapide des principaux esters phosphoriques. Très peu de travaux ont été faits à ce sujet. Nous avons travaillé sur la série des esters phosphoriques la plus intéressante du point de vue application : les esters éthyliques. Nous avons pu mettre au point une méthode qui nous a permis d'identifier les esters éthyliques mono-, di- et triphosphoriques. Nous n'avons pas entièrement confirmé la thèse de VAN WAZER mais nous y avons apporté de solides arguments en sa faveur.

Cette méthode d'analyse nous a permis de suivre des préparations de thiophosphates organiques à partir des thiophosphates minéraux et d'argent et les iodures d'alcoyles. Les thiophosphates minéraux peu stables et beaucoup plus difficiles à manipuler que les phosphates correspondants n'ont pas donné d'aussi bons résultats que ces derniers.

Nous avons pensé ensuite à préparer des aminothiophosphates en vue d'extractions futures. En effet, il est connu que les groupements NH_2 sont des groupements complexants ou chélatants puissants, tandis que la présence d'un groupement $\left[\begin{array}{c} \text{P} = \text{S} \\ \diagdown \\ \text{S}^- \end{array} \right]$ devait nous assurer l'obtention de sels très intéressants si on se référait au diéthylldithiophosphate. Nous avons travaillé sur l'O.O.di(2 aminoéthyl)dithiophosphate. L'étude en milieux aqueux et non aqueux de cette substance nous a permis de nous familiariser avec un grand nombre de techniques particulières aux milieux acétique et diméthylformamide.

CHAPITRE I

*Chromatographie sur papier et sur couches minces
des phosphates et thiophosphates minéraux
et
des phosphates organiques*

Qu'elle soit sur papier, sur couches minces, sur colonne ou en phase gazeuse, la chromatographie fait désormais partie des techniques courantes d'analyse. C'est une méthode très rapide et, la chromatographie en phase gazeuse mise à part, elle demande un matériel très simple et peu onéreux.

L'importance que nous avons accordée à cette méthode explique l'exposé assez détaillé fait sur les principes et les techniques de la chromatographie.

La chromatographie appliquée aux phosphates minéraux est très connue et nous en donnons rapidement les résultats. Nous insisterons cependant sur l'étude de la stabilité du tripolyphosphate d'argent, étude effectuée par radiochromatographie.

La séparation chromatographique des thiophosphates minéraux a fait l'objet de très peu de recherches. Nous avons trouvé quelques résultats intéressants mais encore incomplets.

L'application la plus intéressante consiste en la séparation des esters phosphoriques. Dans ce chapitre, nous donnons les préparations détaillées des esters étudiés car elles ont une influence sur les résultats chromatographiques.

Après avoir mis au point une méthode personnelle de chromatographie des esters phosphoriques sur couches minces, nous exposons l'application de cette méthode à l'analyse de différents phosphates organiques.

I.1. CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER

La chromatographie sur papier, mise au point en 1944 par CONSDEN, GORDON et MARTIN (1), peut être considérée comme l'application de la théorie générale de la chromatographie de partage. C'est une chromatographie de partage liquide-liquide. Le papier sert de support à un système de deux solvants généralement miscibles. Les différences de migration des divers constituants d'un mélange sont dues essentiellement à leur coefficient de partage entre les deux solvants. Malgré la participation de phénomènes d'adsorption et les variations inévitables de la teneur en solvant dans les différentes régions de la feuille de papier filtre, l'accord est satisfaisant entre les valeurs du coefficient de partage mesurées directement et celles calculées à partir du R_f . Le R_f , défini comme le rapport entre le déplacement de la substance et le déplacement du front de solvant à une température et pour un solvant donnés, est une caractéristique de cette substance au même titre que son point de fusion ou son indice de réfraction.

La phase fixée par adsorption est la phase fixe, celle qui migre est la phase mobile. Le papier, de nature hydrophile, a une adsorption préférentielle pour l'eau. La phase fixe est donc très polaire et la phase mobile l'est peu. Il est possible d'inverser la polarité des phases en imprégnant le papier d'une substance hydrophobe.

Du point de vue théorique, le mécanisme de cette chromatographie est expliqué par la théorie des plateaux de distillation. Cependant, de nombreux phénomènes peuvent interférer dans la mi-

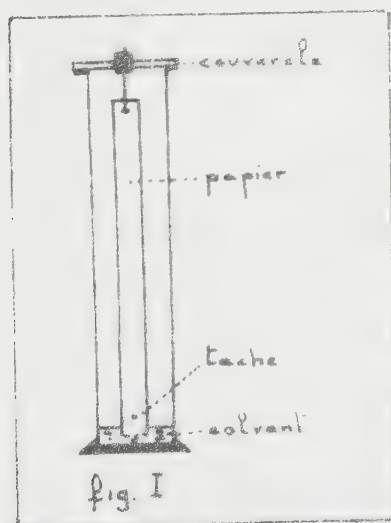
gration : l'adsorption du papier, les réactions chimiques entre substances et les échanges d'ions avec les groupements acides de la cellulose.

I.1.1 Techniques.

La technique générale de la chromatographie, telle qu'elle a toujours été pratiquée, consiste à plonger une des extrémités d'une bande de papier filtre dans un récipient rempli de solvant. Une goutte du mélange à séparer est déposée près de l'extrémité plongeant dans le solvant. L'ensemble est ensuite placé dans une cuve saturée au préalable de vapeur de solvant. Ce solvant, aspiré par capillarité, progresse lentement le long de la bande de papier. Les différents constituants du mélange se déplacent avec des vitesses qui dépendent du coefficient de partage entre la phase fixe et phase mobile. Lorsque le front de solvant a atteint la hauteur désirée, le développement est considéré comme terminé et les composés sont révélés par pulvérisation des réactifs appropriés.

Trois techniques sont couramment pratiquées :

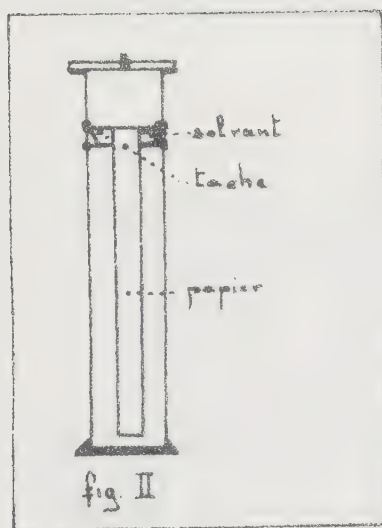
1°/ La chromatographie ascendante.



Elle nécessite un appareillage très simple. Le solvant progresse uniquement par capillarité. Cette technique est moins utilisée que la chromatographie descendante en raison des développements très longs avec certains solvants (Fig. 1.1).

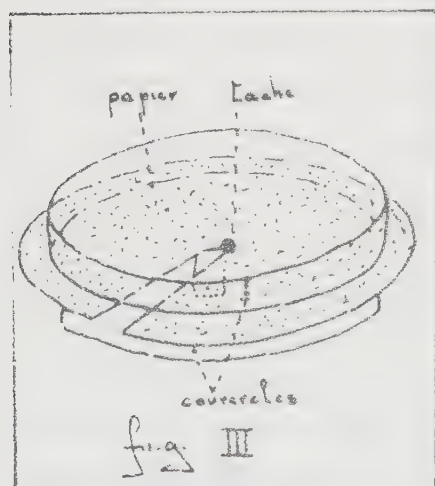
Nous avons utilisé personnellement cette technique qui nous a donné d'excellents résultats.

2°/ La chromatographie descendante.



Elle nécessite un matériel plus important que la technique précédente, et, bien que très utilisée, elle nous a paru beaucoup moins pratique : les taches sont plus larges que celles obtenues par la chromatographie ascendante. La mise en oeuvre de cette technique est moins rapide. Des essais effectués dans les mêmes conditions, avec les deux techniques, nous ont donné des résultats en parfait accord (Fig.1.II)

3°/ La chromatographie circulaire.



La tache est placée au centre de la feuille de papier dont une languette plonge dans le solvant. La feuille est maintenue entre deux couvercles. Cette technique nécessite un matériel peu encombrant, mais les séparations ne sont pas aussi nettes que celles obtenues par les deux techniques précédentes (Fig.1.III)

I.1.2 Quantité de produit mise en oeuvre - Papier utilisé.

La chromatographie permet l'utilisation de très faibles quantités de produit. En général, on utilise des solutions à 1% de la substance dans un solvant convenable. Afin d'obtenir une bonne séparation, la tache déposée au moyen d'une micropipette ou d'un capillaire ne doit pas dépasser 1 cm de diamètre.

Le choix du papier est maintenant conditionné. Si on se contentait autrefois d'un papier filtre quelconque, il est possible, de nos jours, de sélectionner le papier utilisé en fonction des substances analysées. De nombreuses propriétés du papier interviennent

également : la vitesse d'écoulement dans deux directions perpendiculaires, la teneur en substances minérales, la résistance mécanique du papier mouillé et son épaisseur. Nous avons eu la possibilité d'utiliser du papier "Schleicher et Schüll n°2040 a", lavé spécialement pour la chromatographie des phosphates. Aux débuts de nos travaux, l'utilisation de papier "Wattmann" nécessitait de longs traitements à l'acide chlorhydrique, à l'eau et avec une solution alcoolique de 8.hydroxyquinoléine pour éliminer les ions métalliques présents.

Les formes données à la bande de papier ou chromatogramme sont nombreuses. La forme I, la plus simple, consiste en une bande rectangulaire de 40 cm de longueur et 3 cm de largeur. Les taches obtenues sont alors rondes et d'un diamètre souvent important par rapport à la hauteur du front de solvant, et, pour des substances possédant des R_f très rapprochés, les taches se chevauchent. La forme II proposée par THILO et GRUNZE (2) et la forme III proposée par HETTLER (3) ont donné de meilleurs résultats. La tache obtenue a la forme d'un haricot ou d'une bande étroite. Il faut éviter l'utilisation des pistes extrêmes car les effets de bord y perturbent la chromatographie.

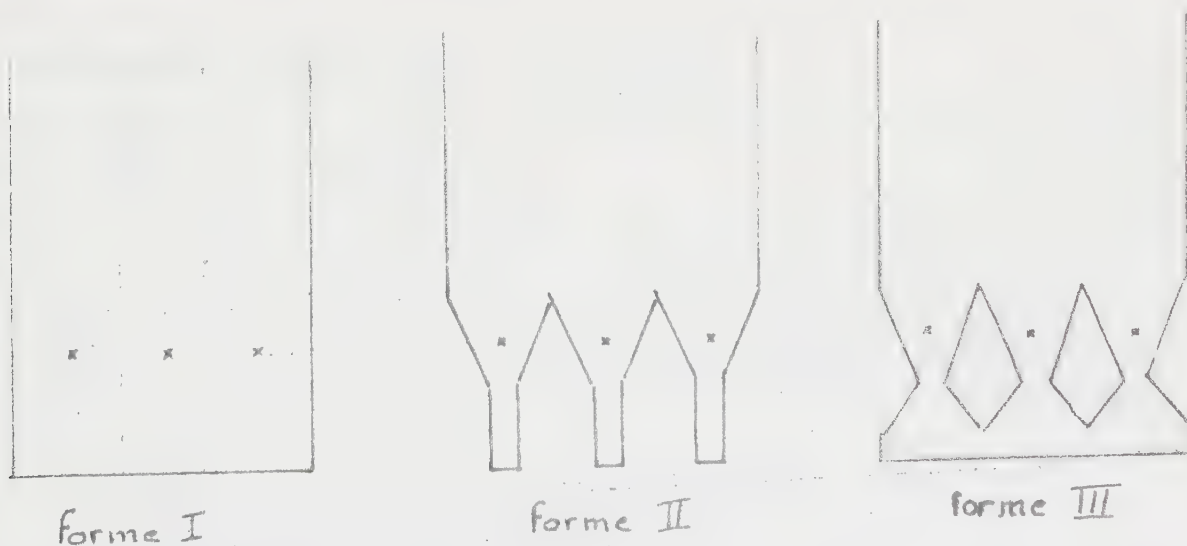


Fig. 2 Différents types de chromatogrammes

I.1.3 Recherche du solvant - Développement.

Il n'existe pas de règles générales et simples pour rechercher un solvant convenable. Il y a surtout des problèmes spéciaux à des groupes de substances. Il existe quelques solvants de base comme les alcools butyliques et propyliques, les hydrocarbures, les phénols et les bases pyridiniques. Pour acidifier le solvant, les acides acétique et trichloracétique sont les plus utilisés ; pour le rendre alcalin, on se sert principalement d'ammoniaque. Une étude rapide de la solubilité de la substance dans les principaux solvants permet d'orienter les recherches. Nous pensons que s'il est possible, soit par le caractère fonctionnel, soit par la présence de groupements communs, de rattacher la substance à un groupe de substances déjà chromatographiées, un grand pas est déjà fait dans la recherche du solvant. Mais ainsi que nous en avons fait l'expérience, c'est la patience et les essais en grand nombre qui permettent d'arriver au résultat.

Le solvant est introduit dans la cuve vingt quatre heures avant son utilisation afin d'avoir une saturation complète de celle-ci en vapeur de solvant. Pour obtenir une saturation plus rapide, l'intérieur de la cuve est tapissé de papier filtre plongeant dans le solvant. Les cuves utilisées sont des cuves SHANDON dont l'étanchéité est assurée par un couvercle rodé. Le développement, c'est-à-dire le phénomène de migration du solvant sur le papier, ne doit pas excéder une quinzaine d'heures. La température a une influence sur ce temps de développement et sur le R_f .

I.1.4 Révélation - Mesure des R_f .

La révélation se fait généralement par pulvérisation d'un réactif approprié sur la feuille de papier. La pulvérisation doit être fine, uniforme, suffisante mais non excessive afin d'éviter une diffusion importante des taches. Le papier est ensuite séché

à l'air ou chauffé suivant les conditions particulières aux substances révélées. Il est possible de recourir à l'examen dans l'ultraviolet et à la radiochromatographie.

La détermination du R_f est importante. On pointe le plus exactement possible le milieu des taches révélatrices des substances, opération rendue parfois délicate par la forme des taches. Le front de solvant est ensuite repéré et délimité par un trait de crayon. On mesure alors les distances du front de solvant et des taches à la ligne de départ. Plusieurs chromatogrammes sont nécessaires pour calculer un R_f moyen entre des valeurs dont les écarts sont inférieurs à 2%. La valeur du R_f est caractéristique de la substance à une température donnée pour un solvant et un papier donnés. Pour obtenir des R_f reproductibles il faut : maintenir la température constante à $\pm 0,5^\circ\text{C}$ et le temps de développement constant, opérer avec un même lot de papier et équilibrer le papier dans l'atmosphère de la cuve douze heures avant le développement.

I.1.5 Phénomènes particuliers - Incidents.

Nous ne citerons ici que les principaux incidents rencontrés au cours de notre travail.

1°/ Formation de traînées.

La présence d'impuretés ou d'ions étrangers en quantité importante dans la substance en est la principale cause. Nous avons noté la présence de telles traînées lors de la chromatographie des phosphates d'argent.

2°/ Fronts de solvants colorés.

La présence d'impuretés dans le solvant ou dans le papier conduit à ce phénomène. Nous avons principalement rencontré cette difficulté dans la chromatographie en couche mince en raison des impuretés dans la cellulose et le gel de silice utilisés.

3°/ Formation d'un second front.

Elle a été observée par de nombreux auteurs et par nous-mêmes en présence de butanol et d'acide chlorhydrique dans le solvant. Nous verrons l'influence de la concentration en acide sur la hauteur de ce second front.

I.1.6 Mesures quantitatives.

Les conditions énumérées dans le paragraphe relatif au développement sont facultatives en chromatographie qualitative grâce à l'utilisation possible d'un témoin de comparaison mais sont indispensables pour faire des mesures quantitatives sérieuses. Il est également nécessaire de connaître exactement la quantité de substance déposée et on utilise à cet effet des micropipettes graduées.

Il existe de nombreuses méthodes dont le choix dépend des produits étudiés. On les classe en trois groupes :

- mesures directes,
- méthodes avec élution antérieure,
- méthodes avec traitement antérieur.

I.1.6.1 Mesures directes.

-Comparaison visuelle des taches.

Cette méthode est à proscrire car elle conduit à des erreurs de l'ordre de 10 à 20%.

-Densitométrie et fluorométrie.

La densitométrie est couramment employée avec les chromatogrammes de composés colorés ou de composés absorbant fortement dans l'ultra-violet. Le contraste doit être net entre les taches et le fond du papier. Nous avons fait un essai lors de notre étude des esters phosphoriques mais les taches révélées en bleu sur

fond jaune n'offraient pas assez de contraste. Dans les meilleures conditions, nous avons obtenu des résultats à environ $\pm 5 \%$ par rapport à la radiochromatographie.

-Utilisation de la radiochromatographie.

Le composé à chromatographier contient un isotope radioactif. La chromatographie de substances marquées au phosphore 32 et au soufre 35 nous a donné d'excellents résultats et nous consacrerons un paragraphe spécial à cette méthode en raison de son importance dans notre travail.

I.1.6.2 Méthodes avec élution antérieure.

Les taches sont éluées après développement du chromatogramme et analysées par les techniques convenables. Cette méthode n'est utilisable que si l'on dispose d'un moyen d'analyse pour microquantités et elle n'est possible que si on peut localiser les taches sans détruire le produit qu'elles contiennent (fluorescence ou absorption dans l'ultra-violet).

I.1.6.3 Méthodes avec traitement antérieur.

Le papier est traité avant chromatographie par un réactif coloré ou fluorescent. Il faut obtenir une réaction complète dans toutes les parties du chromatogramme. Cette méthode est cependant peu utilisée car difficile à réaliser.

I.2 RADIOCHROMATOGRAPHIE

Le principe de la chromatographie est exactement celui que nous venons de décrire. Après développement, on mesure quantitativement la radioactivité des taches du chromatogramme. Les résultats sont exprimés graphiquement, en courbes traduisant la

radioactivité du chromatogramme en fonction de la distance à l'origine.

Nous avons, au cours de notre travail, utilisé deux dispositifs de comptage différents. Pour l'étude des esters phosphoriques, nous avons utilisé un appareillage du type C.R.C, et pour l'étude des thiophosphates minéraux, avec l'utilisation simultanée du ^{32}P et du ^{35}S , nous disposons d'un ensemble plus précis de la firme FRIESEKE-HOEPFNER (F.H.). Le principe général est le même et consiste à faire défiler le chromatogramme développé sous un compteur Geiger-Müller (ensemble C.R.C) ou un compteur à circulation de méthane (ensemble F.H.). Un appareil de mesure de rayonnement, associé ou non à un enregistreur, complète l'ensemble. Nous décrirons d'abord la technique commune aux deux appareils et nous donnerons ensuite les principales caractéristiques de chacun.

I.2.1 Activité de la substance à analyser.

Le phosphore 32 et le soufre 35 possèdent respectivement des périodes de 14,3 et 84 jours. Il est donc possible de réaliser de nombreuses expériences avant que la radioactivité ne soit trop faible. La quantité d'élément radioactif à ajouter au produit de départ est calculée en tenant compte des facteurs suivants :

- 1 mC correspond à 37.10^6 coups/seconde.
- L'activité par tache est variable suivant les opérations mais ne dépasse pas 10^3 coups/seconde.
- L'efficacité du compteur G.M. a été évaluée environ à 2% tandis que celle du compteur à circulation de méthane est de l'ordre de 10%.
- Les solutions sont à 1% dans les solvants et la totalité du chromatogramme renferme au maximum 25 γ de phosphore et 10 γ de soufre.

- Le nombre de composés dans le mélange est au maximum de six à huit.

Compte tenu de ces facteurs, l'activité spécifique de la substance à étudier est de 0,1 à 1mC par gramme. Toute modification dans l'un des facteurs ci-dessus peut être compensée par la modification de l'activité spécifique ou de l'un des autres facteurs cités. La perte d'activité du ^{32}P avec le temps peut être compensée par l'augmentation de la concentration de la solution de départ ou le dépôt d'une quantité plus importante de cette substance sur le chromatogramme.

I.2.2. Dépôt de la substance à chromatographier.

Il est nécessaire d'utiliser des bandes de papier ayant exactement la largeur de la fente placée sous le compteur (30 mm pour l'appareil C.R.C et 37 mm pour l'ensemble F.H.). L'appareil est ainsi utilisé dans les meilleures conditions : un chromatogramme trop large ne passerait pas, tandis qu'une bande trop étroite donnerait lieu à des fuites de méthane dangereuses.

L'enregistrement de l'activité en fonction du déroulement du chromatogramme sous le compteur se traduit par un pic pour chaque tache. Il arrive cependant que certaines taches se chevauchent, faussant ainsi le résultat. Prenons par exemple le cas souvent rencontré dans notre étude du mélange orthophosphate et monothiophosphate de sodium de R_f très voisins avec le solvant utilisé. En fin de vie du ^{32}P , alors qu'il est nécessaire d'augmenter la concentration du mélange à analyser, nous obtenons pour ces deux produits des taches qui s'encastrent l'une dans l'autre et dont l'enregistrement est inexploitable (Fig.3.I).

Il y a cependant deux possibilités pour résoudre ce problème :

1°) Les taches, après révélation, sont soigneusement découpées et incorporées à une bande de papier vierge où leur empla-

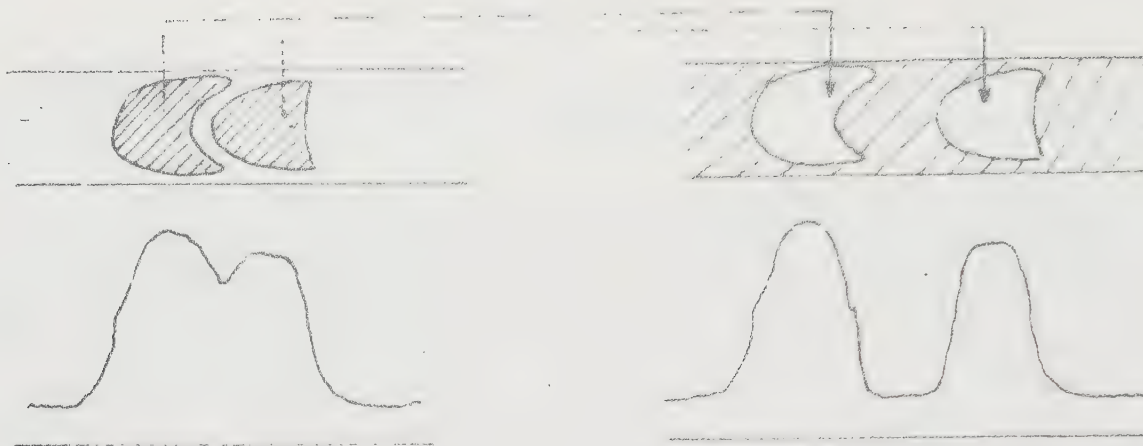


Fig. 3 (I) Fig. 3 (II)

cement a été préalablement découpé (Fig.3.II). Le tout est collé à l'envers par une bande adhésive ; il ne faut pas coller directement les taches sur une bande de papier car il en résulte une inégalité dans l'épaisseur du papier. Cette inégalité empêche le déroulement normal du chromatogramme, permet des fuites de méthane et le ruban adhésif ayant servi à coller les taches absorbe une partie de l'activité.

Dans le cas de taches de R_f très éloignées, cette méthode se révèle également très intéressante. Il est ainsi possible de rapprocher les taches et d'éviter une trop grande perte de temps pendant le déroulement de la partie du chromatogramme située entre les taches.

Cette méthode est intéressante mais nécessite beaucoup de soins. L'utilisation d'un papier vierge de tout traitement (développement et révélation) évite les nombreuses déchirures ou coupures qui se produisent avec un chromatogramme révélé et devenu fragile et difficile à manipuler. Les résultats ainsi obtenus ne diffèrent pas de plus de 1% de ceux obtenus avec le chromatogramme d'origine.

(2°) Nous avons mis au point un deuxième procédé plus rapide et demandant moins de travail. La substance n'est plus déposée sous forme de tache mais sous forme de bande étroite ne touchant

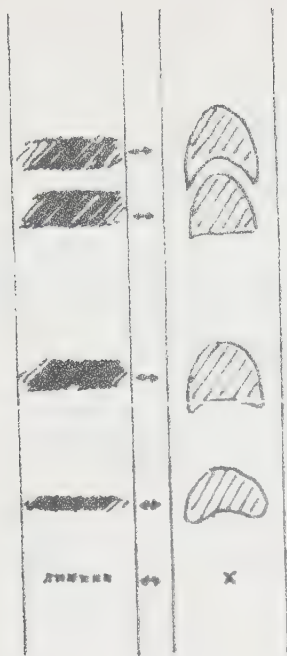


Fig.4

par les bords de la bande de papier. Le chromatogramme obtenu (Fig. 4 à gauche) est beaucoup plus facilement exploitable que celui obtenu par les méthodes usuelles (Fig. 4 à droite). Sur l'enregistrement, cette amélioration se traduit par des pics distincts et beaucoup plus troits et hauts. Nous avons très souvent opéré par cette méthode et obtenu d'excellents résultats.

Nous évitons, chaque fois que cela est possible, de révéler le chromatogramme avant son passage sous le compteur. Le papier, moins fragile, est alors plus facile à manipuler.

I.2.3 Appareillage.

1- Ensemble C.R.C.

Il a été utilisé par PORTHAULT (4) lors de ses études sur les phosphates minéraux et l'auteur en a fait une description détaillée que nous ne ferons que résumer ici. La vitesse de défilement du chromatogramme et la vitesse de déroulement de l'enregistreur permettent, grâce à leur synchronisation, d'obtenir une correspondance très précise entre les taches révélées et les activités enregistrées. (Fig.5).

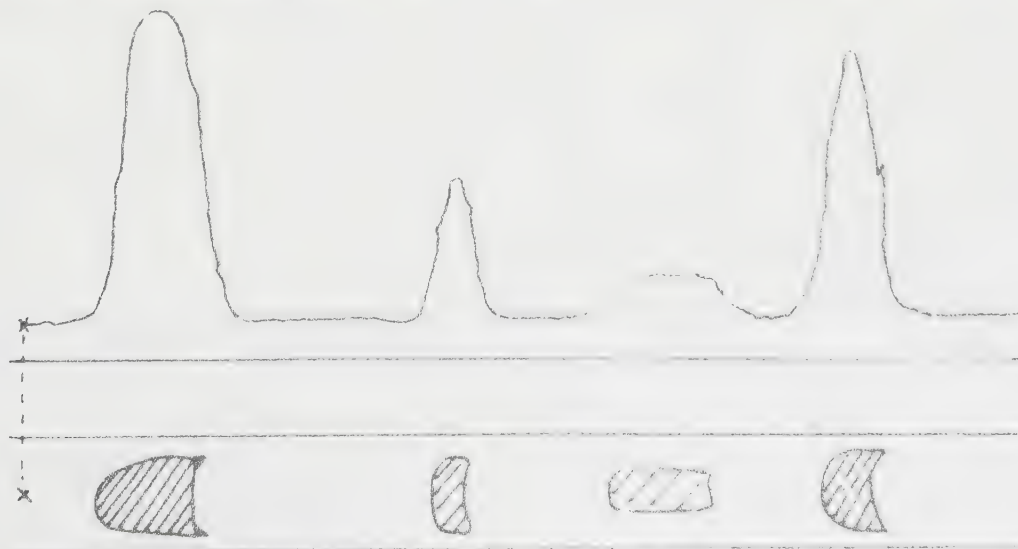


Fig.5-Correspondance entre l'activité des taches et les pics enregistré

-Le compteur est un "Geiger-Muller", du type T.G.C.2, à fenêtre mince, pour rayonnement β de faible énergie.

-Les impulsions passent par un préamplificateur du type "ASP 149 D, C.R.C".

-L'ensemble de comptage comprend les éléments suivants :

- Alimentation haute tension "A.L.S 349 C.R.C"
- Dispositif de comptage C.R.C

-Un enregistreur Philips, type "P.R.2200 A/21 B" complète l'appareil.

2- Ensemble F.H.

L'ensemble se compose :

-d'un radiochromatographe à papier F.H. 452.

Ce passeur de chromatogrammes peut fonctionner en continu ou au pas à pas. La mesure en continu est moins précise et comparable à celle de l'ensemble C.R.C. Pour la mesure des faibles activités, le fonctionnement au pas à pas est recommandé.

-d'un compteur à circulation de méthane F.H. 407.

C'est un compteur proportionnel sans fenêtre . Il est nécessaire d'utiliser du méthane techniquement pur. Un préamplificateur est incorporé au compteur.

-d'un appareil de mesure de rayonnement F.H. 49.

C'est un appareil combiné, de comptage et d'intégration, avec commande automatique. Il peut être utilisé avec préchoix du nombre d'impulsions ou des temps. Le préchoix du nombre d'impulsions peut être de 10^2 - 2×10^2 - 4×10^2 - 10^3 - 2×10^3 ... 4×10^6 . Le préchoix des temps peut être réglé sur 0,5 - 1 - 1,5 - 17,5 minutes avec un facteur de multiplication de 1,4 et 12.

-d'un marqueur de temps F.H. 449.

Il sert quand on opère avec le préchoix du nombre d'impulsions. Il enregistre les centièmes de secondes et imprime automatique-

ment le temps passé au comptage d'un nombre d'impulsions fixé au préalable.

-d'un enregistreur P.C. 120.

L'enregistreur sert uniquement lorsque l'on opère en continu. Quand on fonctionne au pas à pas, il faut construire sur un graphique la courbe donnant l'inverse du temps en fonction du déplacement du chromatogramme. L'enregistreur ne nous sert, avec cet ensemble, qu'à localiser les taches et apprécier l'importance de l'activité sur celles-ci.

I.2.4 Exploitation des résultats.

Les courbes directement obtenues avec l'ensemble C.R.C et celles construites d'après les résultats donnés par l'ensemble F.H. peuvent être exploitées de trois manières différentes. Ce qui nous intéresse, ce n'est pas la valeur absolue des surfaces intérieures aux différents pics, mais leur valeur relative les unes par rapport aux autres. Nous avons utilisé trois procédés pour évaluer ces surfaces proportionnelles aux activités : par pesée, par le calcul et par planimétrie.

La méthode par pesée qui, à priori, devrait être la plus précise, n'a pas donné les résultats espérés. Le papier millimétré, trop léger, n'est pas utilisable et l'emploi de papier cartonné sur lequel on reporte les courbes ne donne pas assez de précision en raison de sa sensibilité à l'atmosphère ambiante.

La méthode par triangulation et calcul (5) est très intéressante quand on obtient des courbes régulières. Nous avons pu utiliser cette méthode dans de nombreux cas avec beaucoup de succès. Nous donnons ci-après (Fig. 6) quelques aspects de cette méthode avec laquelle les résultats obtenus égalent en précision la planimétrie.

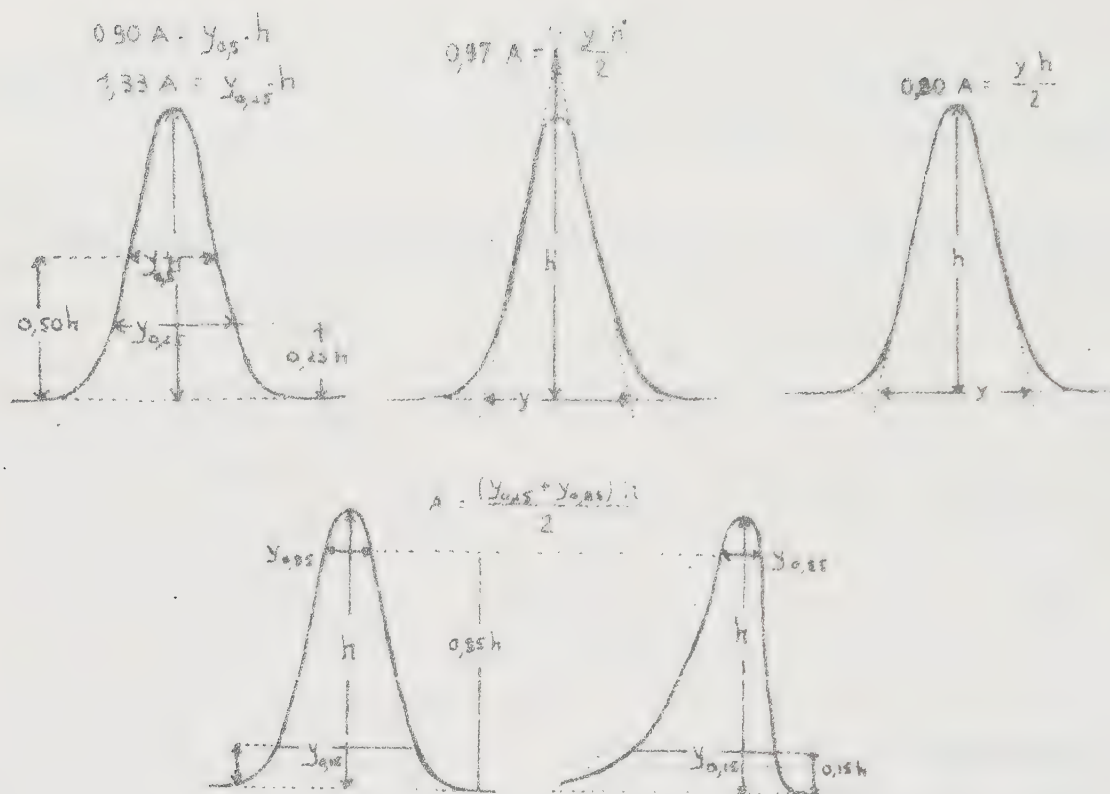


Fig.6 - Calculs de surfaces particulières

La planimétrie est une méthode longue et fastidieuse. Il faut faire plusieurs essais et prendre une moyenne. Elle est difficile à appliquer quand le rapport des courbes est très grand. Nous avons utilisé un planimètre Amsler. Elle reste cependant la méthode la plus précise pour toutes les formes de courbe.

I.3. CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE

La chromatographie sur couche mince, dans bien des cas, est supérieure à la chromatographie sur papier en raison de la grande variété des couches minces et de leurs supports que cette technique permet d'utiliser. En outre, elle permet d'effectuer aussi bien des chromatographies d'adsorption que des chromatographies de partage.

D'autre part, le papier ne permet pas l'emploi de révélateurs corrosifs : acides forts, bases fortes, etc... Le principe est simple. Des plaques de verre enduites d'une couche mince d'adsorbant sont utilisées d'une manière analogue à une feuille de papier en chromatographie ascendante. C'est à STAHL (6) que revient le mérite d'avoir mis au point cette méthode par l'utilisation d'un appareil simple et pratique pour obtenir des couches régulières d'adsorbant.

1.3.1 Équipement - Préparation des plaques.

L'équipement de base que nous avons utilisé est celui de la firme "Desaga." L'épandeur permet d'obtenir des couches de 250 à 275 microns. Les cuves de développement, avec couvercle rodé, sont rectangulaires, de dimensions réduites et adaptées aux plaques afin de réaliser une saturation rapide de la cuve. Les plaques de verre servant de support sont de différentes dimensions: 5 x 20 cm, 10 x 20 cm et 20 x 20 cm.

Les différents adsorbants utilisés en chromatographie sur couche mince sont nombreux : la cellulose, l'alumine, le gel de silice ou "Kieselgel" et le "Kieselghur" sont les principaux. Nous n'avons personnellement utilisé que la cellulose et le gel de silice. Les autres adsorbants, après quelques essais, se sont révélés peu intéressants pour nos travaux. La cellulose utilisée est de la "Cellulose Powder Pleuger" sans plâtre et autoliant. Le gel de silice est du "Kieselgel G Merck" avec du gypse comme liant. Ce gypse donne, avec les phosphates minéraux, des phosphates de calcium insolubles qui ne migrent pas, mais il ne perturbe pas la chromatographie des esters phosphoriques.

Les proportions d'adsorbant données pour la préparation des plaques sont valables pour 5 plaques de 20 x 20 cm et une épaisseur de couche de 275 microns.

-Plaques de cellulose.

10 grammes de cellulose sont délayés dans 90 millilitres d'eau. Il est difficile d'obtenir une suspension très homogène. Il faut un long broyage ou utiliser un mélangeur. La cellulose n'adhère pas immédiatement à la plaque et celle-ci doit sécher deux à trois heures sans être manipulée. Le séchage est terminé en portant les plaques une heure à 50°C. L'emploi d'amidon de maïs (200 milligrammes) dans le mélange, en servant de liant, permet de gagner du temps.

-Plaques de "Kieselgel".

30 grammes de "kieselgel" sont délayés dans 60 millilitres d'eau. Il faut opérer rapidement car le mélange prend en masse et devient inutilisable au bout de quatre minutes. Mais, en deux minutes, la solution est bien homogène. Le gel de silice, qui contient du gypse, se fixe immédiatement sur la plaque. Les plaques sont séchées à l'air ou à l'étuve. Pour certaines applications, les résultats sont meilleurs après activation de la plaque pendant 20 minutes à 110°C.

I.3.2 Améliorations techniques - dépôt de substance.

Nous avons constaté, dès les premières manipulations, l'apparition d'impuretés accumulées dans le front de solvant. Ces impuretés, dues à l'adsorbant, peuvent être éliminées par des traitements et lavages de l'adsorbant mais cette opération est très longue. Nous préférons effectuer un premier développement avec la plaque vierge de substance à analyser. Nous laissons monter le solvant à 15 cm du bord inférieur de la plaque. Le solvant est ensuite évaporé par chauffage à l'étuve. Les impuretés accumulées au-delà des 10 cm nécessaires au développement ne sont plus gênantes.

Un autre phénomène perturbateur, les effets de bords, a été éliminé en délimitant sur la plaque la partie réservée à

la chromatographie. Ces effets de bords se traduisent en effet par une montée irrégulière du solvant, et le front de solvant prend une forme concave. Les deux traits tracés à 1 cm des extrémités latérales évitent ces inconvénients (Fig.7).

Nous recommandons également, pour une manipulation plus facile de la plaque, de décarnir d'adsorbant l'extrémité supérieure de la plaque.

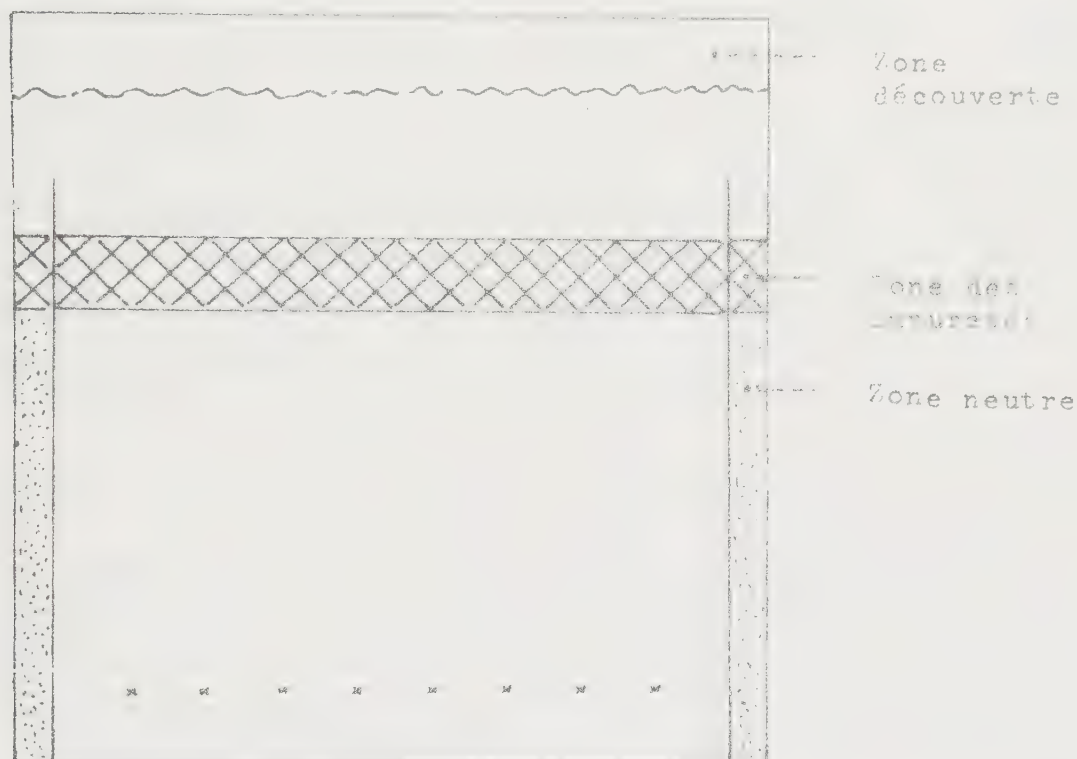


Fig.7 - Chromatogramme sur plaque mince

Les taches déposées ne doivent pas avoir plus de 3 mm de diamètre. Elles sont déposées à 2 cm du bord inférieur de la plaque. Il est possible de déposer jusqu'à 17 taches sur une plaque de 20 x 20 cm en les espaçant de 1 cm. Il est cependant préférable, pour avoir une meilleure résolution, de déposer les taches de 2 en 2 cm. Les substances étudiées sont en solution entre 0,5 et 1% dans les solvants convenables.

I.3.3 - Développement.

La série éluotrope classique, utilisée pour la chromatographie sur colonne, est employée par de nombreux auteurs pour rechercher le solvant valable pour la chromatographie sur couche mince de gel de silice. Cette série commence par l'hexane (pouvoir éluant le plus faible) pour se terminer par le méthanol (pouvoir éluant le plus fort). Théoriquement, il devrait être facile de déterminer expérimentalement le solvant approprié : on fait passer la même plaque successivement dans des solvants à pouvoir éluant de plus en plus fort et l'on note avec quel solvant la substance migre de façon satisfaisante. En pratique, le problème n'est pas aussi simple et nous n'obtenons que de maigres indications avec la série éluotrope. Il faut encore faire un grand nombre d'essais avant d'arriver au résultat.

L'influence de la température sur la chromatographie en couche mince est moins importante que dans la chromatographie sur papier. De même, le faible volume des cuves permet une saturation rapide en vapeur de solvant ; cette saturation est obtenue après 2 heures et même après 15 minutes si l'intérieur de la cuve est tapissé de papier filtre plongeant dans le solvant.

Le solvant recouvre le fond de la cuve sur une hauteur de 0,5 à 1 cm. Les plaques y sont déposées verticalement. Le développement dure en général très peu de temps : 30 à 45 minutes pour une hauteur de dix centimètres. Certains solvants et adsorbants nécessitent cependant un temps supérieur. Le fait de délimiter, avant le développement, le front de solvant, permet d'éviter une surveillance continue. On peut en effet laisser la plaque plonger dans le solvant quand le développement est terminé, mais dix minutes après les taches commencent à diffuser.

I.3.4 Révélation - Résultats.

Le chromatogramme développé est retiré de la cuve et séché à l'étuve à température inférieure à 80°C pour la cellulose et voisine de 110°C pour le gel de silice. Pour la révélation, on peut se servir de tous les révélateurs utilisés en chromatographie sur papier et sur colonne. Le gel de silice permet même de les traiter à des températures supérieures à celles utilisées sur papier. Des réactifs très corrosifs, comme la soude et l'acide sulfurique, sont très souvent utilisés. Pour révéler des substances organiques, on pulvérise de l'acide sulfurique sur la plaque qui est ensuite portée à 200-250°C. Ces substances sont alors carbonisées et révélées en noir sur fond blanc.

Il existe des produits du type "Neatan Merck" qui permettent de recueillir la pellicule d'adsorbant pour la conserver. Il est préférable d'abord de calquer les plaques avant d'effectuer un traitement quelconque. Personnellement, nous avons gardé les plaques les plus intéressantes sans chercher à détacher la couche d'adsorbant. Ces plaques, conservées dans une armoire de bois à l'abri de la lumière, sont restées intactes depuis trois ans.

Il existe, depuis un an, des "miniplaques" qui permettent les mêmes expériences mais avec beaucoup plus de rapidité. L'emploi de ces miniplaques est très intéressant en tant que moyen de contrôle de pureté, mais est tout de même limité pour la séparation d'un nombre de substances supérieur à cinq.

I.4 APPLICATION AUX PHOSPHATES MINÉRAUX

Les sels de sodium et d'argent des acides phosphoriques, par leur action sur l'iodure d'éthyle, sont utilisés dans la préparation des esters phosphoriques. En effet, c'est la seule méthode ne présentant pas de danger de contamination lorsqu'on veut obtenir des esters marqués au phosphore 32, et c'est également la seule méthode connue à ce jour pour préparer le "trimétaphosphate" d'éthyle. Pour cette raison, nous donnons les principales préparations de ces phosphates minéraux. Les différentes méthodes utilisées étant désormais d'une pratique courante, nous ne donnerons que peu de détails à leur sujet. Nous porterons cependant une grande attention à la stabilité du tripolyphosphate d'argent en raison de son influence sur la préparation de l'ester éthylique correspondant.

I.4.1 Préparation des sels de sodium et d'argent des acides phosphoriques.

Trois techniques courantes sont utilisées pour contrôler la pureté des sels obtenus :

- La chromatographie sur papier qualitative et la radiochromatographie quantitative sont étudiées en détail dans les chapitres (I.1 et I.2)

- Les diagrammes de diffraction par rayons X effectués avec le rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ du cuivre sont comparés aux données de la littérature.

- Les dosages par la soude des phosphates de sodium en présence d'un excès d'acide sulfurique sont suivis par potentiométrie et les sels d'argent sont dosés gravimétriquement sous for-

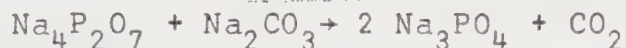
me de chlorure d'argent.

Une grande partie des préparations que nous allons signaler est traitée en détail dans la thèse de PORTHAULT (4).

I.4.1.1 Sels de l'acide orthophosphorique.

-Orthophosphate trisodique - Na_3PO_4

Un mélange en quantités stoechiométriques de carbonate de sodium anhydre et de pyrophosphate tétrasodique anhydre est porté à 800°C. La réaction est terminée quand la perte de poids du mélange correspond au départ du gaz carbonique conformément à la réaction :



-Orthophosphate triargentique - Ag_3PO_4

Le sel de sodium ainsi préparé est mis en solution à 20% dans l'eau puis additionné goutte à goutte et sous agitation de la quantité nécessaire d'une solution de nitrate d'argent à 1 gramme par millilitre. Pour s'assurer d'une réaction complète, on ajoute un léger excès (environ 2%) de nitrate d'argent. Le sel jaune obtenu est filtré, lavé, séché sous vide en présence d'anhydride phosphorique et conservé à l'abri de la lumière.

I.4.1.2 Sels de l'acide pyrophosphorique.

-Pyrophosphate tétrasodique - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Il peut être obtenu par recristallisation dans l'alcool du produit commercial puis déshydratation par chauffage à 400°C jusqu'à poids constant.

Il est également possible de l'obtenir par déshydratation thermique, pendant 12 heures à 400°C, du phosphate disodique à

deux molécules d'eau (produit Merck pour solution tampon). Le produit brut ainsi obtenu est recristallisé dans l'alcool et déshydraté. Cette méthode est principalement utilisée pour obtenir le phosphate marqué au phosphore 32.

-Pyrophosphate tétraargentique - $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Il est préparé par action du nitrate d'argent sur le pyrophosphate tétrasodique suivant le même processus que celui utilisé pour l'orthophosphate.

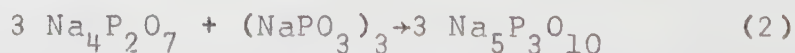
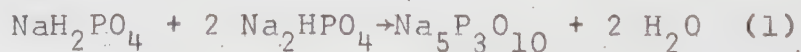
I.4.1.3 Sels de l'acide tripolyphosphorique.

-Tripolyphosphate pentasodique - $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

De nombreux modes de préparation sont possibles mais aucun ne permet l'obtention d'un produit rigoureusement pur et exempt de traces de pyrophosphate de sodium.

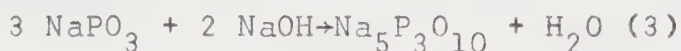
Une première méthode consiste à recristalliser le produit commercial. Le tripolyphosphate à six molécules d'eau ainsi obtenu subit une légère hydrolyse pendant sa déshydratation thermique. Le sel obtenu contient au moins 2% de pyrophosphate de sodium.

Nous avons également utilisé une méthode signalée par QUIMBY (19). Elle consiste à traiter thermiquement soit le mélange des phosphates mono. et disodiques (réaction 1), soit le mélange pyrophosphate-trimétaphosphate de sodium (réaction 2) pour obtenir un produit d'une pureté supérieure à 98% :



Une méthode plus récente, mise au point par THILO (20), permet l'ouverture du cycle du trimétaphosphate de sodium par

la soude pour donner, suivant la réaction 3, du tripolyphosphate pentasodique :



Cette opération se fait au bain-marie, et seul un test au nitrate d'argent signale la fin de réaction. Celle-ci est considérée comme terminée lorsqu'il se forme de l'oxyde d'argent brun en présence d'une goutte de nitrate d'argent. Le sel est ensuite recristallisé dans l'alcool. Cette méthode ne donne pas de meilleurs résultats que les précédentes et est très délicate à réaliser.

Après de nombreux essais et analyses par radiochromatographie, nous pensons que la méthode de QUIMBY (19), suivant la réaction 2, est celle qui donne les meilleurs résultats. L'absence d'eau dans cette réaction n'est certainement pas étrangère à ce résultat. Nous avons constaté que la recristallisation n'améliorait pas le résultat et qu'elle favorisait souvent l'hydrolyse et la formation de pyrophosphate.

-Tripolyphosphate pentaargentique - $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -

Nous avons suivi le processus mis au point pour la préparation des autres sels d'argent mais en opérant à une température voisine de 5°C pour limiter l'hydrolyse. Le sel blanc obtenu est lavé à l'eau très froide, filtré puis séché. Le produit se dégrade par chauffage à l'étuve à 110°C ou par séchage au dessiccateur en présence d'anhydride phosphorique. Nous sommes, sur ce point, en désaccord avec RATZ et THILO (21) qui utilisent ces moyens pour sécher le tripolyphosphate pentaargentique.

Par radiochromatographie, nous avons effectué une étude de cette transformation. Le détail de cette étude est donné dans le paragraphe relatif à la chromatographie des phosphates d'argent (I.4.2.5). Après 48 heures à 110°C ou 8 jours sous vide au

dessiccateur, la chromatographie montre l'absence de tripolyphosphate et l'apparition d'une tache à la hauteur du pyrophosphate. Un cliché de diffraction aux rayons X a confirmé la formation de pyrophosphate d'argent.

Pour l'utilisation ultérieure du tripolyphosphate d'argent, nous nous contentons de le sécher une heure sous vide après l'avoir en partie séché sur filtre avec de l'alcool absolu ou de l'éther. Le produit que nous utilisons pour la préparation des esters phosphoriques contient 8 à 10% d'impuretés au maximum.

I.4.1.4 Sels des acides métaphosphoriques.

-Trimétaphosphate de sodium - $(\text{NaPO}_3)_3$

Il est facilement obtenu et avec le maximum de pureté en soumettant de l'orthophosphate monosodique à un traitement thermique suivant la méthode de JONES (22).

-Tétramétaphosphate de sodium - $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$

La méthode de RATZ et THILO (25), bien que longue, est la meilleure pour obtenir ce sel. Il est nécessaire de passer par l'intermédiaire du tétramétaphosphate de cuivre que l'on traite ensuite par le sulfure de sodium pour obtenir le sel de sodium désiré. Il est obtenu anhydre sans impuretés décelables.

-Trimétaphosphate d'argent.

Préparé suivant la méthode de CRAMER (23), il est obtenu avec une molécule d'eau et il est d'une pureté maximum de 98%. La préparation est délicate.

-Tétramétaphosphate d'argent.

Il est possible de l'obtenir anhydre et avec moins de 2% d'impuretés par la méthode de BOULLE (24).

I.4.2 Préparation des phosphates marqués au phosphore 32.

Nous sommes parti- de phosphate monosodique livré par le C.E.A (Saclay-France) sous forme d'une solution titrant environ 100 microgrammes de phosphore par millilitre. Les deux produits de départ nécessaires à l'obtention des autres sont le pyrophosphate tétrasodique et le trimétaphosphate de sodium.

I.4.2.1 Préparation de $\text{Na}_4^{32}\text{P}_2\text{O}_7$.

Une demi-mole d'orthophosphate disodique est dissoute dans 100 ml d'eau. Avec précaution, nous ajoutons 2 à 10 ml (suivant l'activité désirée) de $\text{NaH}_2^{32}\text{PO}_4$. Les 200 à 1000 μg de phosphore ajoutés sous cette forme sont négligeables. La recristallisation par l'alcool est effectuée dans un lieu spécialement réservé aux manipulations de substances radioactives. Le produit obtenu est séché entre deux feuilles de papier filtre. Le traitement thermique est effectué dans une capsule de porcelaine recouverte d'un verre de montre. Tous les ustensiles sont ensuite décontaminés par passage prolongé sous courant d'eau. En raison de l'activité du phosphore utilisé, seule une station prolongée à côté du produit risquerait d'être dangereuse. Le produit sorti du four titre une pureté de 99% et une recristallisation porte ce titre à 99,5-99,8%. Nous avons insisté ici sur les précautions à prendre, précautions qui seront valables pour l'obtention des autres sels.

I.4.2.2 Préparation de $(\text{Na}^{32}\text{PO}_3)_3$.

De la même façon que précédemment, $\text{NaH}_2^{32}\text{PO}_4$ est introduit dans la solution aqueuse de phosphate monosodique. Après recristallisation, le traitement thermique de $\text{NaH}_2^{32}\text{PO}_4$ conduit, suivant la méthode de JONES, au phosphate radioactif désiré.

I.4.2.3 Préparation des autres phosphates de sodium radioactif.

L'orthophosphate de sodium radioactif est préparé par action du carbonate de sodium anhydre sur $\text{Na}_4^{32}\text{P}_2\text{O}_7$. Le tripolyphospha-

te de sodium radioactif est préparé par action de $\text{Na}_4^{32}\text{P}_2\text{O}_7$ sur $(\text{Na}^{32}\text{PO}_3)_3$. Nous n'avons pas préparé de tétramétaphosphate de sodium, marqué au phosphore 32, en raison des difficultés et des dangers que présentait une telle opération pour le peu d'utilisation faite de ce sel dans notre étude.

I.4.2.4. Préparation des phosphates d'argent marqués au ^{32}P .

Ils sont préparés par les méthodes décrites pour les sels non actifs. Il faut opérer avec beaucoup de précautions.

I.4.3 Chromatographie des phosphates minéraux.

C'est EBEL (7) qui, le premier, en 1951, proposa une méthode de séparation par chromatographie sur papier des phosphates minéraux. Depuis, la littérature mentionne de nombreux articles (2,3,8), consacrés plus spécialement à des améliorations de détails opératoires qu'à de nouvelles méthodes.

En 1963, ROSSEL (9) propose une intéressante méthode de chromatographie sur couche mince de cellulose qui permet, avec beaucoup de précision et de rapidité, de séparer un mélange de phosphates jusqu'aux heptapolyphosphates. Cette méthode, ainsi que celle d'AURENCE (10) basée sur le même principe, testées par nous mêmes, se sont révélées très valables. Cependant, cette partie de notre travail était terminée lorsque parurent ces communications.

Nous avons utilisé les solvants classiques proposés par EBEL et le révélateur mis au point par HANES et ISHERWOOD (11).

I.4.3.1 Développement.

Les deux solvants couramment utilisés sont les suivants :

a) Solvant acide : Alcool isopropylique 750 ml.

Eau distillée 250 ml.

Acide trichloracétique 50 g.
Ammoniaque (22°B) 3 ml.

b) Solvant alcalin : Alcool isopropylique 400 ml.
Alcool isobutylique 200 ml.
Eau 390 ml. Ammoniaque (22°B) 10 ml.

L'importance néfaste des ions étrangers en chromatographie nous contraint à utiliser des produits très purs. Les alcools sont purifiés par distillation (Alcool isopropylique : 82°C- Alcool isobutylique : 107°C). L'acide trichloracétique et l'ammoniaque sont des produits R.P. "Prolabo".

L'ascension des solvants est longue : 14 heures pour le solvant acide et 16 heures pour le solvant alcalin. Nous opérons dans une cave afin d'éviter les trop grandes variations de température. Dans ces conditions, la montée du solvant est de 25cm (20°C).

I.4.3.2 Révélation.

Il existe un grand nombre de procédés pour révéler les phosphates. Ils peuvent être transformés en phosphomolybdates qui sont ensuite réduits soit par l'hydrogène sulfuré (11), soit par le chlorure stanneux (12, 13), soit par un procédé de photoréduction (14) ou de fluorescence (15). Il existe également des méthodes basées sur la formation de complexes (16). Nous avons déjà signalé la radiochromatographie principalement utilisée pour des études quantitatives.

Ayant trouvé excellente la méthode au phosphomolybdate, suivie d'une réduction par l'hydrogène sulfuré, nous l'avons utilisée non seulement pour les phosphates mais également pour les thiophosphates minéraux.

Après développement et séchage, on pulvérise sur le chromatogramme une solution acide ainsi constituée : 250 ml d'une

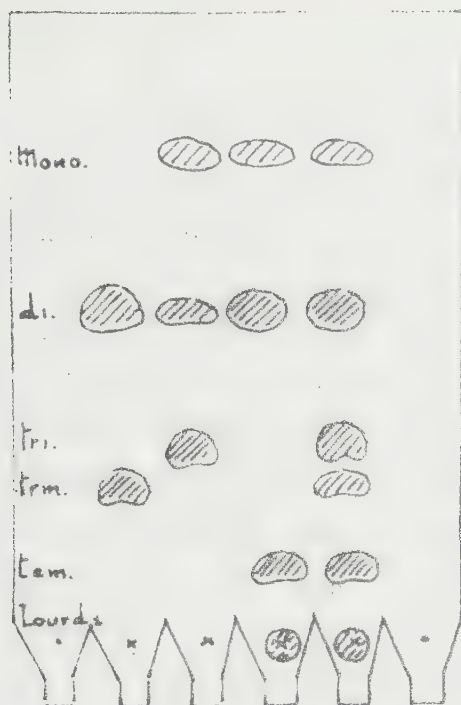
Solution de molybdate d'ammonium à 4%, 50 ml d'acide perchlorique R.P (70%), 20 ml d'acide chlorhydrique concentré R.P et 680 ml d'eau distillée. Après la pulvérisation, le chromatogramme est porté dix minutes à l'étuve à 70°-80°C. Il est nécessaire de surveiller le temps et la température car la présence d'acide entraîne une destruction totale du papier. Ramené à température ambiante, le chromatogramme est passé sous un courant d'hydrogène sulfuré. Les phosphates se révèlent en bleu sur fond jaune. Il est préférable de relever la position des taches et du front de solvant sur un calque car le fond du papier bleuit rapidement. Le chromatogramme peut se conserver entre deux feuilles de papier filtre mais après avoir cependant pris soin de tracer au crayon le contour des taches.

I.4.3.3. Résultats

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I ci-dessous :

	Ortho (mono) PO_4^{3-}	Pyro (di) $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Tripoly (tri) $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$
Solvant acide	0,74 - 0,76	0,52 - 0,55	0,35 - 0,37
Solvant alcalin	0,38 - 0,39	0,30 - 0,31	0,12 - 0,15
	Triméta (Trm) PO_3^{3-}	Tétraméta(tem) $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$	Lourds plus condensés
Solvant acide	0,25 - 0,27	0,12 - 0,15	Tache de départ
Solvant alcalin	0,58 - 0,60	0,46 - 0,50	-

TABLEAU I



La séparation est très bonne et nous en donnons une meilleure idée en montrant un chromatogramme (Fig.8). Pour éviter les longues manipulations et précautions relatives à la saturation et à la température, il est intéressant, pour les chromatographies qualitatives principalement, de réserver une piste pour un témoin contenant tous les phosphates étudiés. Ainsi, le contrôle visuel de la pureté d'un produit ou de la composition d'un mélange est rapide.

Fig.8 - Exemple de chromatogramme
de phosphates minéraux
(Solvant acide)

Les résultats que nous venons de donner sont relatifs aux ions PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ etc...chromatographiés sous forme de sels de sodium. Les phosphates de potassium et d'ammonium se chromatographient de la même manière en solution à 1% dans l'eau. Les phosphates d'argent et de plomb, très peu solubles ou insolubles, ont nécessité un traitement préalable pour les transformer en sels de sodium. Leur chromatographie a également posé quelques problèmes que nous allons voir dans le paragraphe qui suit.

I.4.3.4. Chromatographie des phosphates d'argent.

Elle est rendue difficile par l'insolubilité ou la très faible solubilité des phosphates d'argent. Il faut, au préalable les transformer en sels de sodium. L'argent peut être éliminé sous forme de chlorure ou de sulfure insolubles.

Il faut calculer la quantité théorique de chlorure de sodium (ou de sulfure de sodium) nécessaire à la transformation. Un trop grand excès, supérieur à 10%, de cation étranger perturbe la chromatographie par la formation de traînées importantes. Nous préparons des solutions de chlorure de sodium et sulfure de sodium en concentration telle que le phosphate de sodium formé soit en solution à 1% pour la chromatographie.

Du point de vue pratique, la transformation est aisée, mais nous utilisons de préférence des solutions glacées de chlorure de sodium afin de limiter les hydrolyses possibles, principalement avec le tripolyphosphate. Une forte agitation accélère la transformation. Celle-ci est quasiment complète au bout de cinq minutes. Le chlorure ou le sulfure d'argent est filtré et la solution chromatographiée par la méthode d'EBEL. Pour vérifier la méthode, nous avons recristallisé dans l'alcool les phosphates de sodium ainsi formés et nous en avons réalisé les clichés de diffraction aux rayons X. Les phosphates de sodium obtenus se sont bien révélés de même nature que ceux qui ont servi à la préparation des phosphates d'argent.

I.4.3.5 Application au tripolyphosphate d'argent.

Lors de la préparation du tripolyphosphate d'argent par action du nitrate d'argent sur le tripolyphosphate de sodium, nous avons constaté la présence d'une quantité appréciable de pyrophosphate d'argent à côté du tripolyphosphate. Nous avons également constaté que le séchage sous vide sur l'anhydride phosphorique, ou à l'étuve à 110°C [méthode de THILO (21)], conduit à du pyrophosphate d'argent.

Nous avons suivi cette évolution par radiochromatographie et par diffraction aux rayons X. Le tripolyphosphate de sodium utilisé contient déjà au minimum 2% de pyrophosphate de sodium. Nous avons effectué la transformation du sel de sodium

en sel d'argent par addition goutte à goutte de la quantité théorique de nitrate d'argent en solution N/5 à une solution saturée de tripolyphosphate de sodium. L'opération est conduite à froid, dans un bain de glace. Le sel d'argent blanc obtenu est filtré et immédiatement chromatographié. Il contient, suivant les préparations, 8 à 10% de pyrophosphate d'argent et des traces d'orthophosphate d'argent. Ce sel est divisé en deux parties, l'une séchée sous vide sur anhydride phosphorique, et la seconde à l'étuve à 110°C. Dans les deux cas, le sel jaunit et se transforme en pyrophosphate d'argent. La cinétique de la transformation est consignée dans le tableau II.

Les clichés de diffraction aux rayons X, réalisés sur les produits obtenus après 8 jours sous vide ou 24 heures à 110°C, sont identiques et se révèlent correspondre exactement au cliché du pyrophosphate d'argent donné par BOULLE (24) dans sa thèse.

Il est très difficile d'expliquer cette transformation. En effet, la décomposition du tripolyphosphate par la chaleur en pyrophosphate et trimétaphosphate est connue mais ici nous n'avons aucune trace de trimétaphosphate ni par chromatographie, ni sur les clichés de diffraction. Nous avons pensé à la présence d'un métaphosphate d'argent amorphe signalé par BOULLE, métaphosphate qui, transformé en sel de sodium insoluble par action du chlorure de sodium, resterait sur le filtre avec le chlorure d'argent et ne serait donc pas chromatographié. PORTHAULT a signalé une transformation analogue avec les hypophosphates d'argent.

A la suite de ces résultats, nous pouvons mettre en doute les résultats obtenus par THILO (21) lors de la préparation du tripolyphosphate d'éthyle. Nous sommes assuré, partant d'un tel tripolyphosphate d'argent, de ne pas obtenir un tripolyphosphate d'éthyle pur, et nous verrons à ce sujet la complexité des résultats obtenus.

TABLEAU II

Evolution du tripolyphosphate d'argent

Produits chromatographiés	Conditions	% de tripoly	% de tyro	% d'ortho
Tripolyphosphate de sodium	Fraichement préparé	97 %	3 %	Traces <1%
Tripolyphosphate d'argent	Fraichement préparé	98 %	10 %	2 %
	12h au dessicateur	61 %	97 %	2 %
	24h "	51 %	46 %	3 %
	48h "	46 %	51 %	3 %
	4 jours	23 %	73 %	4 %
	8 jours	Traces de l'or- dre de 1 %	95 %	4 %
	1h à 110°C	80 %	17 %	3 %
	2h à 110°C	72 %	24 %	4 %
	12h à 110°C	5 %	90 %	5 %
	24h à 110°C	-	93 %	7 %
	48h à 110°C	-	93 %	7 %

I.5. CHROMATOGRAPHIE DES THIOPHOSPHATES MINERAUX

Dans la partie relative à la préparation et à l'étude des thiophosphates nous verrons que seuls les orthophosphates sont identifiés avec précision. Ils sont au nombre de quatre dont les sels de sodium, potassium et ammonium sont connus. Nous avons travaillé avec les quatre composés suivants :

Monothiophosphate de sodium $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}, 12\text{H}_2\text{O}$

Dithiophosphate de sodium $\text{Na}_3\text{PO}_2\text{S}_2, 11\text{H}_2\text{O}$

Trithiophosphate de sodium $\text{Na}_3\text{POS}_3, 11\text{H}_2\text{O}$

Tétrathiophosphate de sodium $\text{Na}_3\text{PS}_4, 8\text{H}_2\text{O}$

Leur instabilité à l'air et à la chaleur, leur hydrolyse rapide en milieu aqueux et leur insolubilité dans les solvants organiques en font des produits difficiles à manipuler. C'est pourquoi, les essais de séparation par chromatographie sont, pour ainsi dire inexistants. Seul STEGER (18), en reprenant la méthode que nous venons de décrire pour les phosphates et avec un solvant légèrement modifié, a tenté la chromatographie sur papier des thiophosphates. Le résultat n'est pas très bon, même en opérant à une température de 4°C . Il sépare le monothiophosphate et éventuellement le dithiophosphate des phosphates minéraux. Nous obtenons le même résultat avec le solvant d'EBEL utilisé pour les phosphates. Nous avons d'abord entrepris des recherches en chromatographie sur papier puis en chromatographie sur couches minces.

I.5.1 Chromatographie sur papier.

Des essais de solubilité nous ont montré que les thiophosphates étudiés sont insolubles dans la majorité des solvants

organiques et très légèrement solubles (moins de 1%) dans les hydrocarbures . Le monothiophosphate est très soluble dans l'eau mais les trois autres le sont beaucoup moins. Ils sont également très sensibles à l'hydrolyse, et cette sensibilité augmente avec le nombre d'atomes de soufre présents dans la molécule.

Les solvants d'EBEL permettent de séparer les phosphates des thiophosphates, mais ne permettent pas de différencier ces derniers entre eux.

Ces résultats sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU III

Chromatographie sur papier des orthothiophosphates

	Chromatographie à 15°C	
	Orthophosphate	Orthothiophosphates
Solvant acide	$R_f = 0,70-0,72$	$R_f = 0,63-0,65$
Solvant alcalin	$R_f = 0,26-0,27$	$R_f = 0,21$

	Chromatographie à 22 - 23°C	
	Orthophosphate	Orthothiophosphates
Solvant acide	$R_f = 0,74-0,76$	$R_f=0,70+trace$ à $R_f=0,75$
Solvant alcalin	$R_f = 0,30$	$R_f=0,27+trace$ à $R_f=0,30$

-Influence de la température.

Nous constatons que l'hydrolyse commence à 22°C. Elle est faible mais il apparaît nettement des traces d'orthophosphate lors de la chromatographie des di-, tri- et tétrathiophosphates. A cette température le monothiophosphate résiste à l'hydrolyse. Des essais, à température inférieure à 15°C, ne donnent aucune amélioration car l'influence bénéfique, résultant de l'abaissement de la température, se trouve annulée par l'augmentation du temps de développement qui atteint quarante heures pour une montée de solvant de 20 cm à 4°C.

-Problème de la révélation.

La révélation par le phosphomolybdate est très intéressante dans le cas des thiophosphates et elle permet de les distinguer des phosphates. En effet, la présence de soufre dans les thiophosphates nous dispense de passer le chromatogramme sous un courant d'hydrogène sulfuré pour faire apparaître les taches. Celles-ci apparaissent pendant le séchage à l'étuve après vaporisation du réactif molybdique. Elles apparaissent en bleu sur fond blanc. Cependant, une température supérieure à 70°C et un séjour trop prolongé à l'étuve à cette température, font disparaître les taches. Il y a oxydation du produit soufré et la tache passe du bleu au jaune pâle difficilement décelable. Après avoir noté les taches de thiophosphates, le chromatogramme est passé sous un courant d'hydrogène sulfuré pour faire apparaître les taches de phosphates.

Cette méthode de révélation nous permettra également de distinguer les esters thiophosphoriques des esters phosphoriques.

-Autres solvants.

Des essais avec d'autres solvants aussi variés que possible n'ont apporté aucune amélioration.

-Essais sur papiers traités.

Les essais sur papiers imprégnés de silicone, de diméthylformamide ou d'éthylène-glycol, afin de changer la polarité des phases, n'ont donné que des résultats négatifs avec tous les solvants utilisés.

I.5.2 Chromatographie sur couche mince.

1- Sur plaque de cellulose.

Nous n'attendions que peu de changements de la chromatographie sur couche de cellulose. En effet, on n'observe aucune amélioration pour la séparation des thiophosphates. Mais le temps de développement réduit de 14 heures à 45 minutes a empêché les produits de s'hydrolyser au cours de la chromatographie. Les R_f sont conformes aux résultats obtenus sur papier.

2- Sur plaque de gel de silice.

Nous n'avons pas pu réussir une séparation complète des quatre thiophosphates mais nous avons cependant obtenu quelques résultats intéressants.

. Avec un solvant composé d'acétone et d'eau en proportions égales, nous avons entrevu la séparation possible du monothiophosphate ($R_f=0,45$), de l'orthophosphate ($R_f=0,00$) et des autres thiophosphates ($R_f=0,93$). L'hydrolyse des composés thiophosphorés, pendant la chromatographie, nous a conduit à modifier ce solvant (Fig. 9A).

. L'addition de quelques gouttes d'ammoniaque au solvant permet d'éviter l'hydrolyse pendant la chromatographie. Mais dans ce cas, il n'est plus possible de séparer le monothiophosphate de l'orthophosphate (Fig. 9B).

Avec le solvant acétone-eau (Fig. 9A), nous pouvons constater que l'hydrolyse des di, tri. et tétrathiophosphates conduit

à du monothiophosphate et à de l'orthophosphate. Des essais, effectués sur des solutions préparées depuis quinze jours, montrent la disparition quasi totale du tétrathiophosphate, et les résultats obtenus confirment la sensibilité à l'hydrolyse des thiophosphates, sensibilité croissant avec le nombre d'atomes de soufre présents dans la molécule. Avec le solvant acétone-eau-ammoniaque (Fig. 9B), il est possible de distinguer l'orthophosphate du monothiophosphate par la révélation au phosphomolybdate suivie d'un passage sous courant d'hydrogène sulfuré. Cette révélation a été signalée lors de la chromatographie sur papier de ces composés.

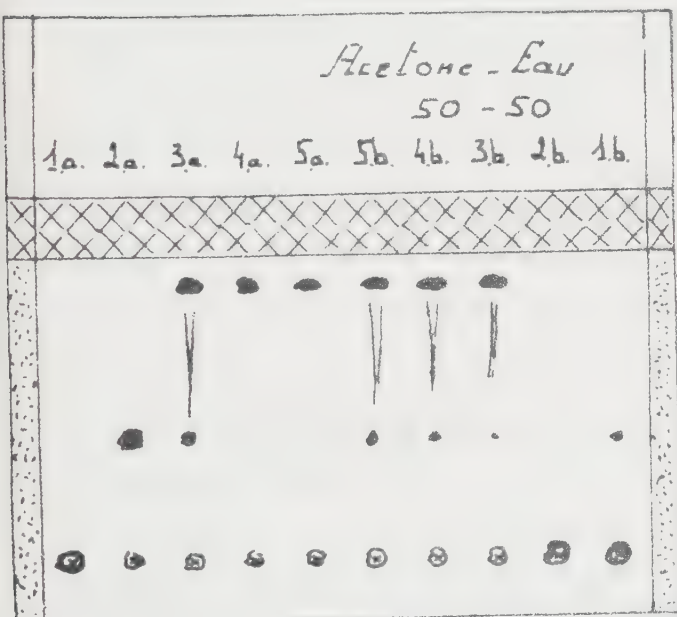


Fig. 9A

-Solutions fraîchement préparées

- 1a - Na_3PO_4
- 2a - $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$
- 3a - $\text{Na}_3\text{PO}_2\text{S}_2$
- 4a - $\text{Na}_3\text{PS}_3\text{O}$
- 5a - Na_3PS_4

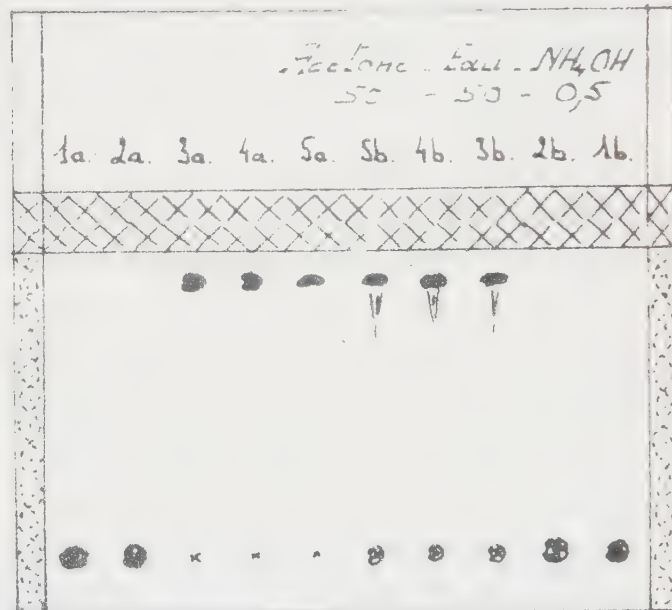


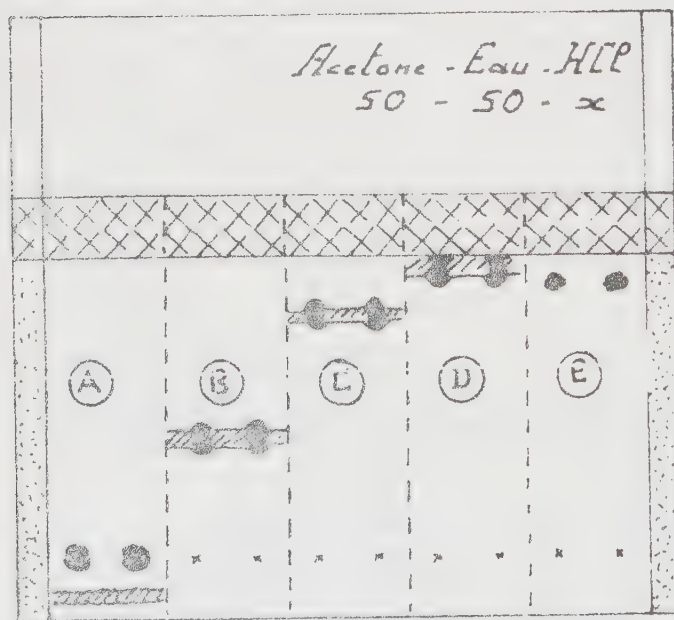
Fig. 9B

-Solutions préparées depuis 24 h

- 1b - Na_3PO_4
- 2b - $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$
- 3b - $\text{Na}_3\text{PO}_2\text{S}_2$
- 4b - $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$
- 5b - Na_3PS_4

Fig. 9 -Chromatographie sur gel de silice des thiophosphates minéraux

. L'addition d'acide chlorhydrique au mélange acé-
tone-eau n'a pas amélioré la séparation des thiophosphates mais
nous a permis de nous familiariser avec le phénomène connu sous
le nom de "démixion", phénomène que nous avons signalé au sujet de
la chromatographie sur papier. Il se forme un second front de sol-
vant dont la hauteur dépend de la quantité d'acide présent dans
le solvant (Fig.10). La chromatographie est valable pour une con-
centration en acide inférieure à 0,1% (partie A). L'orthophosphate
et le monothiophosphate ($R_f=0,00$) se distinguent parfaitement des
autres thiophosphates ($R_f=0,95$). Lorsque l'on augmente la concen-
tration en acide, les taches correspondant à l'orthophosphate et
au monothiophosphate montent avec le second front de solvant (par-
ties B.C), les taches correspondant aux autres thiophosphates res-
tent à la même place ($R_f=0,95$). Pour une concentration en acide
supérieure à 5%, il n'y a plus de chromatographie possible car il
y a accumulation des taches et du second front de solvant à la
hauteur du premier front. Nous retrouverons souvent ce phénomène
au cours de nos études.



-Chromatographie des ortho-
phosphate et monothiophos-
phate.

A-0,1% de HCl dans le solvant
B- 1% de HCl " " "
C- 5% de HCl " " "
D- >5% de HCl " " "

-Chromatographie des di, tri
et tétrathiophosphates.

E- <5% de HCl dans le solvant

Fig. 10

I.5.3. Conclusions.

Il est possible, par chromatographie sur papier, de séparer les thiophosphates des phosphates. Nous verrons l'intérêt de cette méthode lors de notre étude des thiophosphates. La chromatographie sur couche de cellulose permet la même séparation avec plus de rapidité. Nous sommes également en mesure d'isoler, par chromatographie sur couche de silice, le monothio-phosphate des autres thiophosphates. La chromatographie est aussi un excellent moyen de suivre l'hydrolyse des thiophosphates en fonction du temps.

Après de nombreux essais, nous avons renoncé à poursuivre cette étude car ce travail demande non seulement du temps du point de vue recherche du solvant mais nécessite le renouvellement fréquent des di, tri et tétrathiophosphates en raison de leur instabilité. Nous pensons que le remplacement de la liaison (P→O) par une liaison (P→S) est responsable du comportement différent de l'orthophosphate et des thiophosphates en chromatographie sur papier. Nous signalons que la présence de la liaison (P=S), dans le monothio-phosphate, est maintenant admise par tous les auteurs. Nous pensons également que le remplacement de groupements P-OH par des P-SH est à l'origine du comportement différent des di, tri et tétrathiophosphates vis à vis du monothio-phosphate et de l'orthophosphate en chromatographie sur gel de silice.

I.6 APPLICATIONS AUX PHOSPHATES ORGANIQUES

Au moyen de la chromatographie, nous avons pu mettre au point la séparation d'un certain nombre d'esters phosphoriques. Nous avons ensuite, par l'utilisation de la radiochromatographie, étudié l'hydrolyse de certains esters en vue d'améliorer la préparation de quelques phosphates comme le monophosphate diéthylique et le pyrophosphate tétraéthylique.

Nos travaux ont porté principalement sur des esters éthyliques contenant au maximum trois atomes de phosphore. Ces esters sont les plus faciles à préparer et très intéressants par leur utilisation. De plus, le but de ce travail n'est pas de donner une liste de phosphates organiques avec les R_f correspondants, mais de donner une méthode souple et complète de séparation d'un groupe d'esters, en l'occurrence les esters éthyliques. Cependant, quelques essais nous permettent d'affirmer que cette méthode est également applicable aux esters méthyliques, aux esters à longue chaîne et aux esters aryliques. Nous verrons même dans la suite de notre travail que nous nous sommes servi de cette méthode pour séparer ou identifier des thiophosphates, aminophosphates et aminothiophosphates organiques.

Les modes de préparation utilisés jouant un grand rôle dans les résultats obtenus, nous sommes contraint de signaler les diverses méthodes utilisées et parfois de les détailler.

I.6.1 Préparation des esters phosphoriques.

Nous avons travaillé sur les esters suivants :

1- Orthophosphate monoéthylique.



2- Orthophosphate diéthylique :



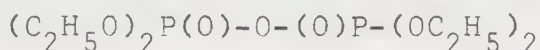
3- Orthophosphate triéthylique :



4- Pyrophosphate diéthylique symétrique :



5- Pyrophosphate tétraéthylique :



6- Tripolyphosphate pentaéthylique :



7- Métaphosphates éthyliques.

Les préparations de ces esters sont nombreuses et variées. Les ouvrages de KOSOLAPOFF (26), VAN WAZER (27) et MULLER (28) donnent, à ce sujet, une bibliographie très complète jusqu'en 1963. Nous nous sommes contentés de deux préparations pour chaque ester. Le choix de ces deux méthodes se trouvait en général fixé par deux impératifs : l'utilisation possible et sans danger de substances radioactives (préparations à partir des phosphates de sodium et d'argent) et l'obtention rapide d'un produit au maximum de pureté (préparations nécessitant les mêmes matières premières pour l'obtention de plusieurs esters tout en tenant compte du rendement).

I.6.1.1 Préparations des orthophosphates mono. et diéthyliques.

Nous traitons ensemble les préparations de ces esters car elles conduisent toutes à un mélange des deux esters. Nous ver-

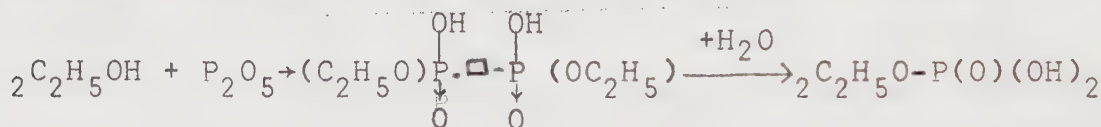
rons cependant, dans notre étude de l'hydrolyse des pyrophosphates d'éthyle, qu'il est possible de les obtenir avec une pureté voisine de 98%.

1- Action de l'alcool éthylique sur le pentoxyde de phosphore P_2O_5 (29), (30)

Si le rapport alcool éthylique/ P_2O_5 est de trois, nous obtenons un mélange à peu près équivalent de mono et de diester (30) suivant la réaction :



En portant le rapport alcool éthylique/ P_2O_5 à deux, nous formons principalement du monoester suivant la réaction :



L'opération consiste, comme le schématise la réaction écrite, à traiter de l'éthanol anhydre par du pentoxyde de phosphore dans le rapport indiqué, et à hydrolyser les produits formés par addition d'eau. On admet que le produit intermédiaire est du pyrophosphate diéthylique. Cette préparation conduit finalement à un mélange d'orthophosphates mono. et diéthyliques. Nous n'avons pas retenu le premier stade de cette opération pour fabriquer le pyrophosphate diéthylique. Nous lui avons préféré la méthode de ZERVAS (31).

2- Action de l'iodure d'éthyle sur l'orthophosphate trisodique (32)

Nous avons utilisé cette méthode longue et fastidieuse uniquement pour préparer des esters marqués au phosphore 32. La séparation des deux esters, très complexe et très longue, est basée sur la différence de solubilité des sels de baryum de ces

deux esters.

3- Hydrolyse des esters pyrophosphoriques.

Nous avons signalé l'hydrolyse du pyrophosphate diéthylique pour l'obtention du monoester. Nous avons également, en suivant la méthode de TOY (33), obtenu un diester très convenable, titrant 97,5% de pureté, par hydrolyse du pyrophosphate tétraéthylique. Le seul inconvénient de cette méthode réside dans l'obtention difficile des esters pyrophosphoriques.

I.6.1.2 Préparations de l'orthophosphate triéthylique.

L'action de l'oxychlorure de phosphore POCl_3 sur l'alcool éthylique conduit à un phosphate très pur avec un rendement convenable tandis que l'action de l'iodure d'éthyle sur le phosphate triargentique conduit au même phosphate avec un faible rendement (10%).

1- Action de l'oxychlorure de phosphore sur l'alcool éthylique (34)

La réaction se fait en présence de pyridine qui neutralise l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation :



Le ballon contenant l'alcool et la pyridine en solution dans le benzène est placé dans un bain de glace et sel de manière à maintenir la température inférieure à 30°C lors de l'addition de la quantité théorique de POCl_3 fraîchement distillé. Le chlorhydrate de pyridine est filtré et lavé au benzène. Le benzène est éliminé sous vide et le résidu distillé.

2- Action de l'iodure d'éthyle sur le phosphate triargentique. (35)

Cette méthode, très ancienne, est de faible rendement mais permet l'obtention de l'ester marqué au phosphore 32.

Le ballon contenant le phosphate d'argent solide est maintenu à une température inférieure à 10°C pendant l'addition de l'iodure d'éthyle :



L'ester éthylique est extrait à l'éther et l'iodure d'argent est filtré. L'éther est ensuite chassé sous vide et le résidu distillé.

L'ester éthylique, préparé par ces deux méthodes, présente les mêmes caractéristiques. Distillé sous un vide de 6 mm de mercure il est recueilli entre 78 et 79°C. La masse moléculaire ($M=182$) est vérifiée par cryoscopie et l'indice de réfraction ($n_D^{25} = 1,4039$) est en accord avec les données de la littérature. Le spectre d'absorption infra-rouge (Fig.11) est conforme aux données de la littérature.

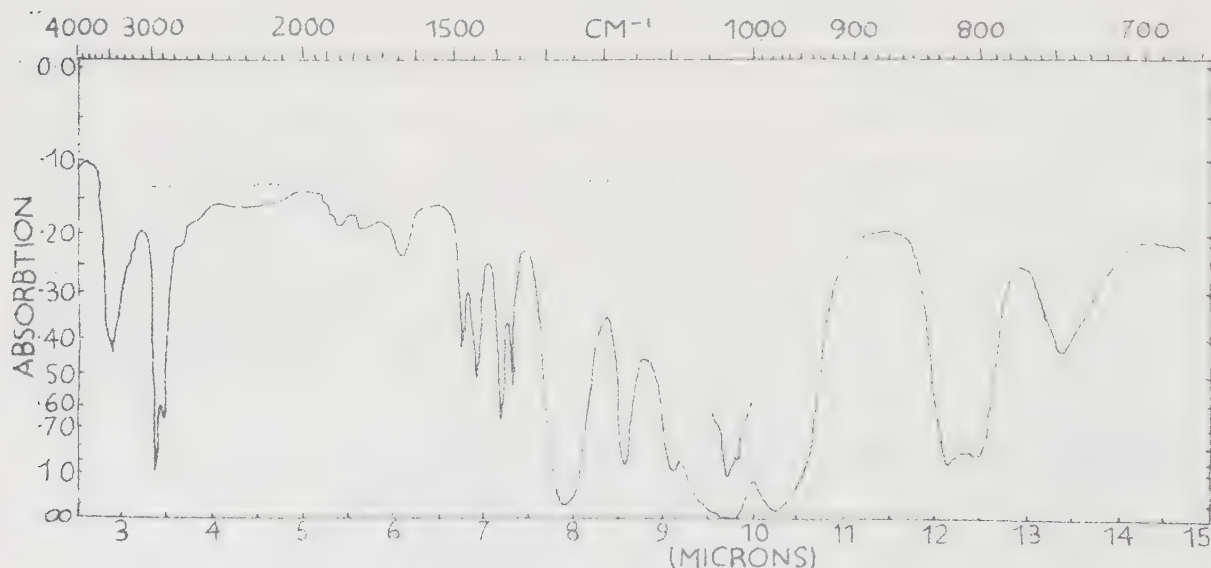


Fig.11 Spectre d'absorption infra-rouge de l'orthophosphate triéthylique

I.6.1.3 Préparations du pyrophosphate tétraéthylique.

Ce produit est le plus important dans la série des esters éthyliques étudiés au cours de ce travail. Il a donné lieu, depuis l'année 1900, à un grand nombre de méthodes de préparations pour aboutir à un produit de pureté contestée.

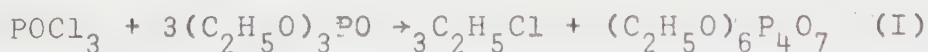
De 1900 à 1930, les méthodes utilisées donnaient, d'après leurs auteurs, un produit pur avec un faible rendement.

CAVALIER (35), reprenant la méthode de CLERMONT (36) en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur le pyrophosphate tétra-argentique, obtient l'ester éthylique avec un rendement de 8%.

ARBUZOV (37) affirme obtenir un produit très pur en faisant réagir du chlore (ou du brome) sur le sel de sodium du phosphite diéthylique avec un rendement de 20%.

De 1930 à 1945, le pyrophosphate tétraéthylique a été utilisé comme insecticide mais pas sous forme d'un produit pur. Deux fabrications industrielles se créèrent en Allemagne et aux États-Unis.

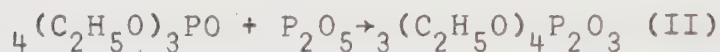
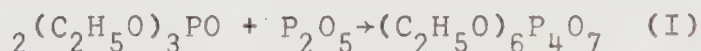
SHRADER (38), en faisant réagir l'oxychlorure de phosphore sur l'orthophosphate triéthylique, obtient deux mélanges appelés improprement "hexaéthyltétraphosphate" ou H.E.T.P. (I) et "tétraéthylpyrophosphate" ou T.E.P.P. (II):



Le composé (I), H.E.T.P., n'est en fait qu'un mélange d'ortho., de pyro. et polyphosphates éthyliques ne titrant que 15% de pyrophosphate tétraéthylique. Le composé (II), T.E.P.P., est un mélange d'orthophosphates éthyliques (60%) et de pyrophosphate

tétraéthylique (40%). Il a été montré, de façon définitive, que leur pouvoir insecticide dépendait uniquement de leur teneur en ester pyrophosphorique.

WOODSTOCK (39) obtient les mêmes résultats par action du pentoxyde de phosphore sur l'orthophosphate triéthylique:



Ces produits sont signalés comme "non distillables sans décomposition".

En 1948, deux nouvelles préparations plus intéressantes sont apparues :

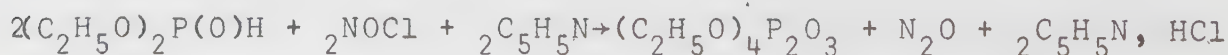
HALL et JACOBSON (40) donnent une méthode basée sur l'action du chlorophosphate diéthylique sur l'orthophosphate triéthylique. Le rendement est faible (30%) :



TOY (33) hydrolyse avec précaution, sous vide ou en présence de pyridine, le monochlorophosphate diéthylique avec un rendement de 60% :



En 1960, MICHALSKY (41) donne une nouvelle préparation de cet ester avec un excellent rendement (80%). L'action du chlorure de nitrosyle sur le phosphite diéthylique, en présence de pyridine, conduit au pyrophosphate tétraéthylique suivant la réaction :



Cette revue des principales préparations est nécessaire car elle montre l'intérêt porté à ce produit. Les auteurs ne sont pas tous d'accord sur les caractéristiques du composé et notamment sur l'indice de réfraction. La pureté du produit est encore discutée de nos jours.

Ainsi que nous le verrons dans l'étude chromatographique de ce produit, la température de distillation semble jouer un grand rôle. Il est recommandé de distiller sous un très grand vide de manière à recueillir cet ester à une température au moins inférieure à 100°C. D'ailleurs, la théorie de la réorganisation de VAN WAZER (42), selon laquelle cet ester n'existe pas à l'état pur mais sous forme d'un mélange de réorganisation dans les conditions actuelles de distillation, a déjà de nombreux partisans. Après avoir essayé toutes ces préparations, nous avons choisi la méthode de TOY car c'est la plus pratique à utiliser et le rendement est convenable. La méthode de CAVALIER a cependant le mérite de nous avoir permis de préparer du pyrophosphate tétraéthylique marqué au phosphore 32. La méthode de HALL et JACOBSON est longue et d'un faible rendement, tandis que la méthode de MICHALSKY, bien que récente, est difficile à appliquer et le résultat est identique à celui obtenu par la méthode de TOY.

1- Action de l'iodure d'éthyle sur le pyrophosphate tétraargentique.

Cette préparation est menée dans les mêmes conditions que celle de l'orthophosphate triéthylique (I.6.1.2) en tenant compte du schéma réactionnel suivant :



Il est nécessaire de prendre toutes les précautions possibles

pour éviter les traces d'humidité qui favoriseraient l'hydrolyse. Le produit obtenu est conforme aux données de la littérature :

$$E_{4\text{mm}} = 148^\circ - 150^\circ \quad n_D^{25} = 1,4170.$$

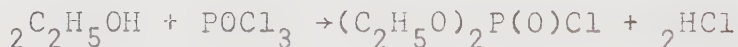
Le spectre d'absorption infra-rouge est donné fig.12. La masse moléculaire obtenue par cryométrie dans le benzène donne des résultats compris entre 285 et 298 (théorie M=290).

2- Hydrolyse contrôlée du monochlorophosphate diéthylique.

La difficulté de cette préparation réside en l'obtention du chlorophosphate diéthylique pur avec un rendement convenable. La littérature de 1961 signale la préparation de ce composé par les japonais MUKAIYAMA et FUJISAWA (43) avec un rendement de 76% à partir de l'oxychlorure de phosphore et de l'alcool éthylique.

2a- Préparation du monochlorophosphate diéthylique.

Il est nécessaire d'ajouter un léger excès d'alcool par rapport à la quantité théorique calculée suivant la réaction :



La solution de 105 grammes (2,28 moles) d'alcool absolu dans 50 millilitres d'éther de pétrole est ajoutée goutte à goutte à la solution de 153,5 grammes (1 mole) d'oxychlorure de phosphore dans 80 millilitres d'éther de pétrole. Le mélange est maintenu sous agitation à 0°C, dans un bain de glace et sel, pendant l'addition qui dure environ trois heures. L'agitation est poursuivie une heure à cette température, puis l'éther de pétrole et l'acide chlorhydrique sont éliminés sous vide à température ambiante. Le résidu purifié par distillation présente les caractéristiques suivantes :

Trouvé : E_{2,5}mmHg = 62°C (Rendement=70%)
 Littérature : E₆ mmHg = 72°C (Rendement=76%)

2b- Hydrolyse du monochlorophosphate diéthylique
en présence de pyridine.

Nous avons préféré l'hydrolyse en présence de pyridine car le rendement obtenu est acceptable et les opérations simples :



172,5 grammes (1 mole) de chlorophosphate diéthylique sont introduits dans un ballon d'un litre à trois cols (agitation, addition, température) placé dans un bain de glace et sel. La température est maintenue à 0°C pendant l'addition d'un mélange de 9,20 grammes (0,511 mole) d'eau et 80,95 grammes (1,025 mole) de pyridine. Le mélange est ensuite agité vingt minutes à cette température puis chauffé lentement à 35°C pendant le même temps. Le mélange refroidi est filtré et le résidu lavé à l'éther. Celui-ci est alors chassé du filtrat sous vide. La distillation conduite sous une pression de 3 mm de mercure donne deux fractions. La première recueillie à 65°C correspond à du chlorophosphate n'ayant pas réagi. La seconde fraction recueillie à 140°C possède les caractéristiques du pyrophosphate tétraéthylique. Sa masse moléculaire, calculée par cryométrie, est comprise entre 287 et 297, son indice de réfraction $n_D^{25} = 1,4072$ correspond aux données de la littérature. Le spectre d'absorption infra-rouge donné (fig.12) est conforme à ceux donnés dans la littérature.

Nous verrons dans notre étude chromatographique les résultats de ces préparations et l'intérêt qu'il faut porter à la température de distillation de cet ester.

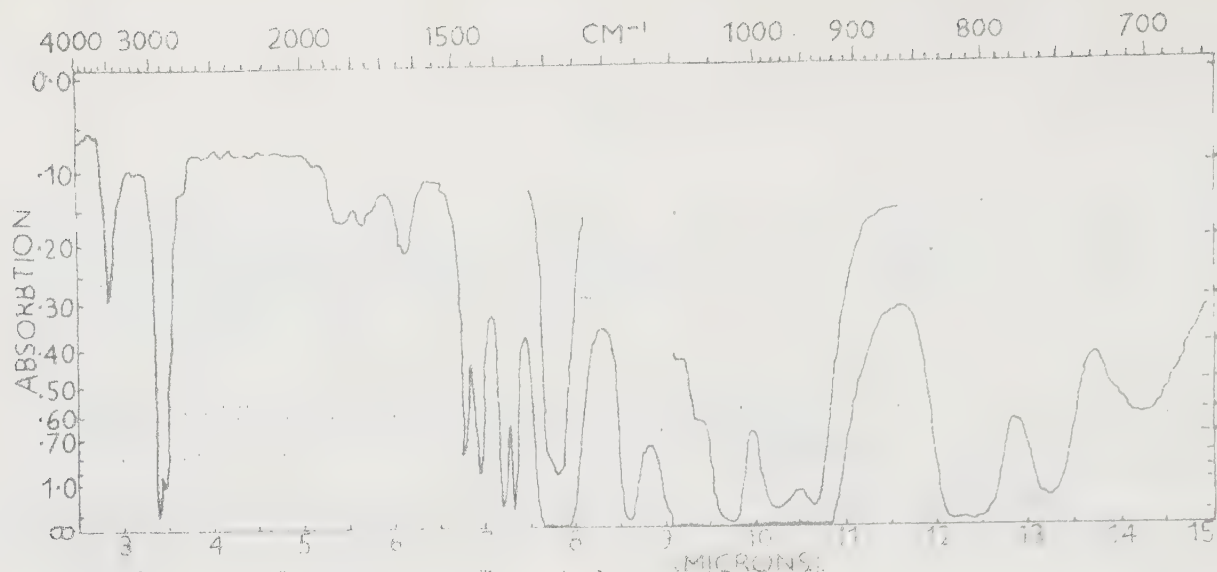


Fig. 12 Spectre d'absorption infra-rouge
du pyrophosphate tétraéthylique

I.6.1.4 Préparation du pyrophosphate diéthylique (symétrique)

Nous nous sommes inspiré de la méthode de ZERVAS et DILARIS (31) pour préparer le sel de sodium de ce pyrophosphate en faisant réagir l'iodure de sodium sur le pyrophosphate tétraéthylique suivant la réaction :



La méthode est facile à appliquer mais donne un produit chromatographiquement impur (traces d'orthophosphates éthyliques). Sa transformation en pyrophosphate diéthylique est aisé par neutralisation du sel de sodium par l'acide sulfurique.

I.6.1.5 Préparation du tripolyphosphate pentaéthylique.

Les seules préparations connues à ce jour sont celles de RATZ et THILO (21), SIMON et STOLZER (52) ; la première, par action de l'iodure d'éthyle sur le triéthylphosphate d'arsène et la seconde par action du dichlorophosphate d'éthyle sur l'orthophosphate diéthylique. Le principe de la méthode de RATZ et THILO est le même que

celui utilisé pour les esters ortho, et pyrophosphoriques. Le produit obtenu est une huile jaunâtre que l'on ne peut distiller sans décomposition même sous vide. La masse moléculaire déterminée par cryoscopie a une valeur moyenne de 414 (théorie $M=398$). Il faut attacher peu d'importance à cette valeur car nous avons dû opérer sur des solutions très diluées en raison de la faible solubilité du produit dans le benzène. L'indice de réfraction est conforme à la littérature $n_D^{20}=1,4245$ (littérature $n_D^{20}=1,425$). Un essai effectué suivant la méthode de SIMON et STOLZER nous a conduit aux mêmes résultats. Nous verrons dans notre étude chromatographique que le produit ainsi obtenu n'est qu'un mélange de plusieurs substances.

I.6.1.6 Préparation du trimétaphosphate triéthylique.

Nous avons suivi la méthode de CRAMER (23) à partir du trimétaphosphate d'argent et de l'iodure d'éthyle. Cette méthode est très compliquée et nécessite de grandes précautions pour conduire à des résultats médiocres. L'huile obtenue, indistillable, se révèle être un mélange de tous les esters phosphoriques étudiés et d'esters non identifiés. Nous verrons dans l'étude chromatographique la composition de ce mélange.

Nous constatons donc que les difficultés augmentent avec la condensation en phosphore. Dans notre étude chromatographique, nous discuterons des méthodes de préparation. Nous verrons que certaines préparations comme celles des polyphosphates éthyliques sont condamnées dès le départ par le fait que les produits de réaction sont impossibles à obtenir purs et qu'aucune distillation n'est possible.

I.6.2 Chromatographie des esters phosphoriques.

I.6.2.1 Mise au point d'une méthode de séparation des esters phosphoriques.

Les travaux relatifs à la chromatographie des esters phosphoriques sont nombreux mais ils se rapportent principalement aux esters d'intérêt biologique (hexose, glucose et adenosine-phosphates) ou aux esters doués de pouvoir insecticide (parathion, systox et schradan). Quelques auteurs dont LEW (44), HIGGENS (45) et CESARANO (46) ont travaillé sur la séparation sur colonne des mono. et dialkylorthophosphates. Seuls les travaux de MOULE (47), CASIDA (48) et CRAMER (49) ont porté sur les phosphates éthyliques simples. Ces travaux sont cependant incomplets : l'orthophosphate triéthylique n'a jamais été correctement chromatographié et la chromatographie des esters pyro. et triphosphoriques est quasiment inexistante.

1- Travaux de MOULE (47).

Ils traitent plus de la chromatographie des phosphites que des phosphates organiques. Les papiers utilisés sont imprégnés de paraffine ou de polyéthylène-glycol. Les solvants sont des mélanges d'alcools, ammoniacque et eau. Les résultats, corrects pour les orthophosphates, sont discutables pour les pyrophosphates, principalement en ce qui concerne l'identification des pyrophosphates mono et triméthyliques et d'un pyrophosphate diméthylique assymétrique.

2- Travaux de CASIDA (48).

Ils ne portent que sur les phosphates mono. et diéthyliques. Pour révéler ces esters, l'auteur vaporise du chlorure cuivreux en solution à 2% dans l'eau puis une solution aqueuse à 5% de ferricyanure de potassium. Nous préférons la méthode au phospho-

TABLEAU IV
Chromatographie sur papier de quelques esters phosphoriques

Substances chromatographiées	Résultats de CASIDA T ₀ non mentionnée	Résultats personnels T ₀ de 20°C	Solvants utilisés
Acide orthophosphorique H_3PO_4	$R_F=0,00$	$R_F=0,00$	(I) 2-propanol-NH ₄ OH c ₁ m ₁ 75 - 25
Phosphate monoéthyllique $(C_2H_5O)P(O)(OH)_2$	$R_F=0,07$	$R_F=0,06$	Développement de 28 cm en 14 h et 16 cm en 7 h
Phosphate diéthyllique $(C_2H_5O)_2P(O)(OH)$	$R_F=0,61$	$R_F=0,58$	à 20°C
Acide phosphorique H_3PO_4	$R_F=0,05$	$R_F=0,05$	(II) 2-propanol-NH ₄ OH c ₁ m ₁ eau 75 - 1
Phosphate monoéthyllique $(C_2H_5O)P(O)(OH)_2$	$R_F=0,15$	$R_F=0,14$	Développement de 22 cm en 14 h et 15 cm en 7 h
Phosphate diéthyllique $(C_2H_5O)_2P(O)(OH)$	$R_F=0,76$	$R_F=0,74$	à 20°C

molybdate qui est plus nette. Les résultats obtenus par CASIDA et ceux obtenus par nous-mêmes sont donnés dans le tableau IV.

3- Travaux de CRAMER (49)

Ces travaux sont plus complets que les précédents. Dans le tableau V, nous donnons les résultats obtenus par CRAMER et vérifiés par nous mêmes. Le solvant utilisé est composé de 60 ml de propanol normal, 30 ml d'ammoniaque concentrée et 10 ml d'eau. La montée du solvant est lente : 25 cm en 15 h à 20°C.

TABLEAU V

Chromatographie suivant CRAMER de quelques esters phosphoriques

Substances chromatographiées	Travaux de CRAMER t° non mentionnée	Travaux personnels $t^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$
Orthophosphate minéral	$R_f=0,17$	$R_f=0,16$
Pyrophosphate minéral	0,08	0,08
Orthophosphate monoéthylique	0,33	0,31
Orthophosphate diéthylique	0,74	0,75
Pyrophosphate diéthylique sym	0,60	0,60
Pyrophosphate tétraéthylique	0,79+0,95	0,93
Orthophosphate monobenzyl- lique	0,48	0,47
Orthophosphate dibenzyl- lique	0,93	0,92
Orthophosphate tribenzyl- lique	0,98	0,98

Ainsi que nous le constatons, CRAMER donne deux R_f , donc deux taches pour le pyrophosphate tétraéthylique. Nous verrons qu'il faut affecter la tache de $R_f=0,79$ à de l'orthophosphate diéthylique provenant d'une hydrolyse du pyrophosphate.

4- Remarques et conclusions.

En utilisant l'orthophosphate triéthylique marqué au phosphore 32, nous avons pu localiser cet ester à $R_f=1,00$ avec les solvants de CASIDA et CRAMER mais nous n'avons pu le révéler avec aucun des réactifs usuels. Nous avons donc à résoudre un problème de solvant et un problème de révélation. Nous allons voir qu'il est possible, par chromatographie sur papier, de résoudre uniquement le problème du solvant et de résoudre les deux problèmes par chromatographie sur couche mince de gel de silice. Nous verrons également l'intérêt de la chromatographie sur couche de cellulose.

I.6.2.1.1 Chromatographie sur papier.

Après avoir repris les travaux de CASIDA et CRAMER, nous avons essayé un grand nombre d'autres solvants. Les résultats ont été assez décevants. Nous sommes parvenus à ramener le R_f du phosphate triéthylique au voisinage de 0,95 mais il devient alors impossible de le séparer nettement du pyrophosphate tétraéthylique ($R_f=0,93$). Nous avons alors utilisé des papiers imprégnés afin de tenter de meilleures séparations. Le papier ne permettant pas des traitements énergiques de révélation, nous avons, pour tous les essais sur papiers, utilisé des produits marqués au ^{32}P et la révélation radioactive.

1- Papiers siliconés.

Nous avons utilisé trois silicones : S.I. 550, S.I. 710 et R.S. 1107. Seule la première a donné quelques résultats. Avec les deux solvants utilisés : (I) chloroforme-éthanol-eau (2.2.1) et (II) butanol-eau-acide picrique (80.20.4 g.), nous localisons par radiochromatographie le phosphate triéthylique à $R_f=0,95-0,98$ et le pyrophosphate d'éthyle à $R_f=0,95-0,98$ et $R_f=0,88-0,90$. La première tache, impossible à révéler, correspond à du phosphate

triéthylique présent dans l'ester pyrophosphorique. La seconde tache, attribuée aux débuts de nos travaux à du pyrophosphate tétraéthylique, contient en fait cet ester et son produit d'hydrolyse l'orthophosphate diéthylique. Cette seconde tache se révèle au phosphomolybdate.

Cette technique présentait trop d'inconvénients. En effet, le temps de développement est de 24 à 30 heures et il est très difficile d'obtenir une imprégnation uniforme du papier, ce qui se traduit par une mauvaise reproductibilité des R_f .

Cette méthode nous a cependant permis de constater la présence de deux composés au minimum dans le pyrophosphate tétraéthylique.

2- Papiers imprégnés de diméthylformamide.

On imprégne le papier en le plongeant dans une solution contenant 25 ml de diméthylformamide pur "Merck" ou "R.P.Prolabo" pour 75 ml d'éther éthylique anhydre.

Nous avons essayé quelques solvants avant d'aboutir au mélange acétone-eau. En faisant varier le rapport acétone-eau du solvant, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau VI. Les solvants contenant moins de 50% d'eau donnent des séparations très nettes. Nous avons toujours deux taches pour le pyrophosphate tétraéthylique.

Lorsqu'on chromatographie le produit considéré comme étant du pyrophosphate tétraéthylique, la révélation radioactive met en évidence 2 taches : l'une normale, la seconde très étalée. La révélation chimique ne met en évidence que la tache étalée, l'autre étant l'orthophosphate diéthylique qui ne se manifeste que par sa radioactivité.

Disposant de pyrophosphate tétraéthylique pur, obtenu par élution des spots sur couche mince, et d'orthophosphate diéthy-

lique pur, nous avons pu constater que la tache étalée contenait ces deux produits qui, dans les conditions opératoires utilisées, sont caractérisés par le même R_f .

TABLEAU VI

Chromatographie d'esters phosphoriques sur papier imprégné de diméthylformamide. Résultats obtenus en faisant varier le rapport acétone-eau

Solvant Acétone-eau	Orthophosphate triéthyl- lique- R_f (25°C)	Pyrophosphate tétraéthyl- lique- R_f (25°C)
20 - 80	0,77	0,65 + 0,77
25 - 75	0,82	0,67 + 0,82
40 - 60	0,93	0,70 + 0,93
50 - 50	0,96-0,94	0,70 + 0,96
60 - 40	0,96-0,94	0,70 + 0,96
75 - 25	0,96-0,95	0,70 + 0,96
80 - 20	0,98	0,70 + 0,98

3- Papier de verre.

Le papier de verre utilisé est du papier n°X-934-AH provenant de la Firme H.REEVE, ANGEL et Cie - 52 Duane Street à New-York. Ce papier contient des impuretés et doit être traité avant son utilisation. Deux traitements sont possibles. DIECKERT (50) préconise un traitement thermique d'une heure à 600°C mais le papier devient cassant et très difficile à manipuler. JAYME (51) signale un lavage efficace au mélange sulfochromique suivi de nombreux rinçages à l'eau. Le papier est devenu très fragile et difficilement utilisable.

Cependant, le dépôt d'une tache d'orthophosphate triéthyl-lique est facilement mis en évidence par les méthodes de révé-

lations habituelles. Il faut pour cela, après vaporisation du réactif molybdique, porter le papier à l'étuve à 110°C. Il n'y a donc qu'une question de température pour révéler l'orthophosphate triéthylique. L'encouragement apporté par la chromatographie sur papiers imprégnés et traités nous a fait envisager la chromatographie sur couche mince et notamment sur gel de silice qui permet des révélations à des températures supérieures à 100°C.

I.6.2.1.2 Chromatographie sur couches minces.

Le chromatographie sur gel de silice nous a apporté des résultats très intéressants tandis que la chromatographie sur cellulose nous a permis d'améliorer les résultats déjà obtenus sur papier.

I.6.2.1.2.1 Chromatographie sur gel de silice.

Le gel de silice que nous avons utilisé est du "Kieselgel G" de la Firme "Merck". Il contient du gypse comme liant et de ce fait empêche toute migration des phosphates minéraux par suite de la formation de phosphates de calcium insolubles. Il est apparu, à la fin de l'année 1965, un "Kieselgel H" sans gypse qui n'a cependant apporté que quelques modifications légères des R_f des esters phosphoriques et aucune amélioration dans la chromatographie des phosphates minéraux avec les solvants utilisés. Tout ce qui concerne la technique a été dit dans le chapitre (I.3.) et nous nous contenterons ici de donner les résultats au point de vue développement et révélation.

.Recherche des solvants - Développement.

Nous sommes partis du mélange acétone-eau auquel nous avons apporté des améliorations successives. Nous allons donner un exemple de mise au point d'un solvant à partir de résultats

encourageants obtenus sur papiers imprégnés.

Nous avons effectué nos essais avec trois esters : l'orthophosphate triéthylique (1), le pyrophosphate tétraéthylique (2) et le tripolyphosphate pentaéthylique (3). Nos recherches du solvant adéquat peuvent se schématiser en trois phases :

- 1- Essais avec le mélange acétone-eau.
- 2- Addition d'acide ou de base.
- 3- Addition d'un alcool.

Le tripolyphosphate contenant le plus grand nombre de taches nous sert de test pour notre solvant.

1- Mélanges acétone-eau (Fig.13)

Les essais, tout en n'étant pas négatifs, ne sont guère concluants. Il apparaît des traînées et des comètes. L'acétone est très volatile et la saturation rapide de la cuve est difficile à

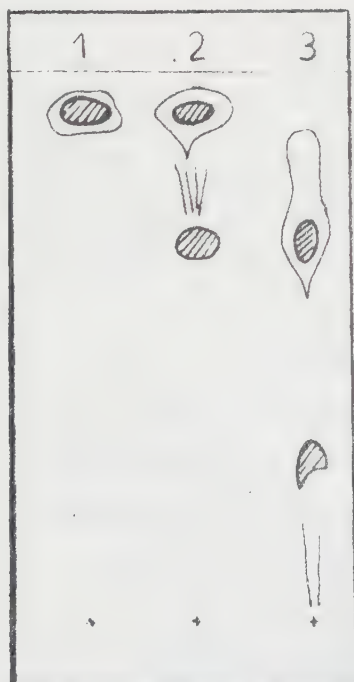


Fig.13

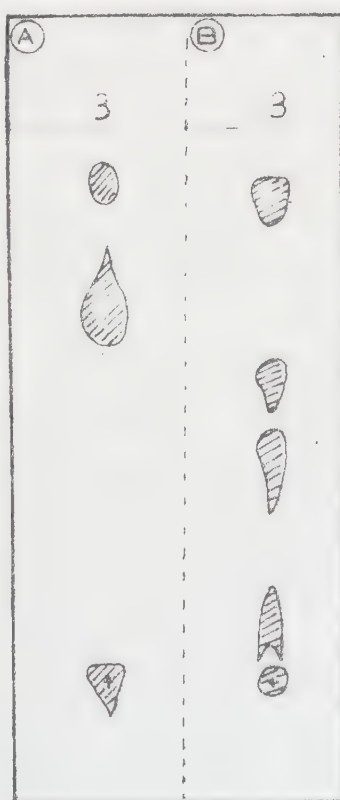


Fig.14

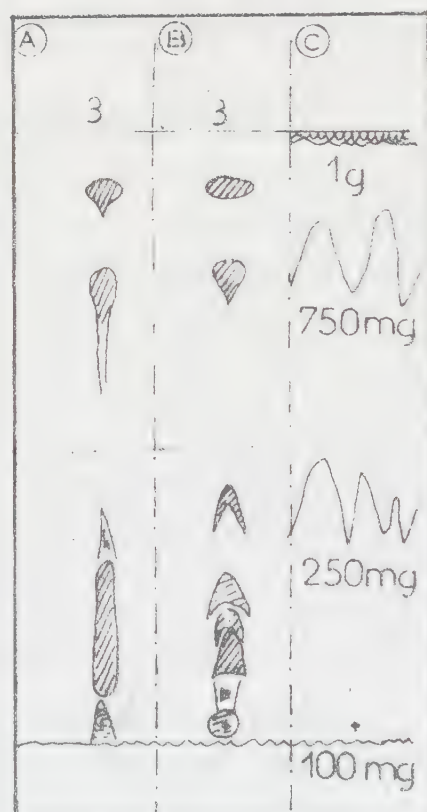


Fig.15

maintenir constante après deux ou trois essais. La montée du solvant est trop rapide (respectivement 15 et 25 minutes pour les rapports acétone-eau de 75/25 et 50/50). Ce solvant n'est pas utilisable ainsi.

2- Solvant alcalin (Fig.14)

L'addition d'ammoniaque a pour effet de supprimer les traînées et les comètes (A). Nous verrons, dans les résultats, l'influence de la concentration en ammoniaque sur les R_f . L'addition d'alcool au solvant permet une séparation complète des différents composants (B). Des essais de solubilité nous avaient fait entrevoir des solubilités différentes pour les esters dans les alcools. L'alcool butylique tertiaire est celui qui convient le mieux en milieu alcalin.

3- Solvant acide (Fig. 15)

C'est l'acide trichloracétique qui permet de bien ramasser les taches, mais il laisse subsister quelques traînées (A). L'addition d'alcool, de méthanol dans le cas présent, permet une bonne séparation des différents composants (B). Ainsi que nous l'avons déjà signalé, l'addition d'acide conduit, encore dans le cas présent, à la formation d'un second front de solvant. Ce dernier est sans influence sur la chromatographie lorsque sa concentration est égale ou inférieure à 100 mg pour 100 millilitres de solvant. Pour 1 gramme d'acide, les deux fronts de solvant sont confondus et le chromatogramme sans signification. Le second front évolue avec l'acidité du solvant (C).

Après de nombreux essais effectués en faisant varier les rapports des différents constituants du solvant, nous avons sélectionné les deux solvants ci-dessous :

(I) Acétone - Eau - Méthanol - Acide trichloracétique
75 ml . 25 ml , 10 ml . 100 mg

(II) Acétone - Eau - Butanol tertiaire - Ammoniaque
50 ml . 10 ml . 40 ml . 10 ml

Le solvant (II) est le plus utilisé. Les performances du solvant (I) dépendent de la qualité du méthanol qui doit être distillé juste avant l'emploi. L'acétone, l'acide trichloracétique, le butanol tertiaire et l'ammoniaque sont des produits "Prolabo" pour analyses. Ces deux solvants permettent d'obtenir une montée de 10 cm en 45 minutes (à 25°C).

.Révélation.

Les spots sont révélés par le phosphomolybdate comme dans le cas de la chromatographie sur papier. Il est cependant nécessaire de porter la plaque non plus à 80°C mais à 110°C pour révéler l'orthophosphate triéthylique. Avant de passer cette plaque sous un courant d'hydrogène sulfuré, il faut la laisser revenir à température ambiante si l'on désire une bonne révélation.

.Chromatogrammes.

Nous donnons (Fig.16) un exemple de chromatographie obtenue avec les solvants (I) et (II). Les taches fines et ramassées permettent un calcul très précis des R_f .

I.6.2.1.2.2 Chromatographie sur cellulose.

Elle ne présente pas une grande originalité en ce sens qu'elle ressemble fortement à la chromatographie sur papier. Elle possède cependant sur celle-ci deux avantages appréciables :

Figures 16 et 17 : Chromatographie des esters phosphoriques sur couches minces de gel de silice et de cellulose.

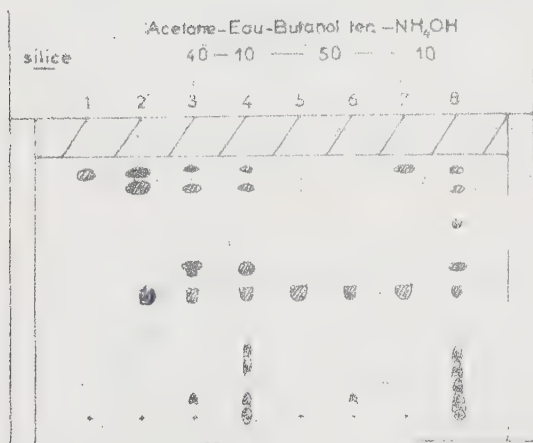


Fig. 16

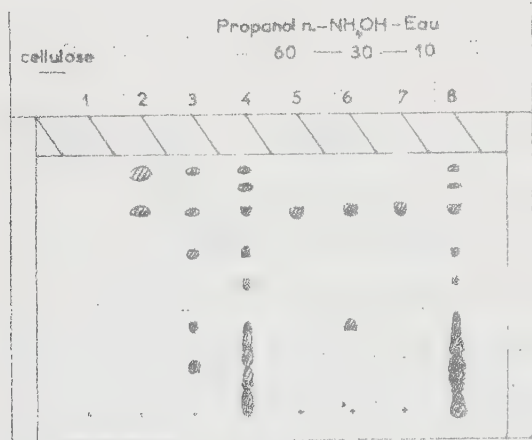
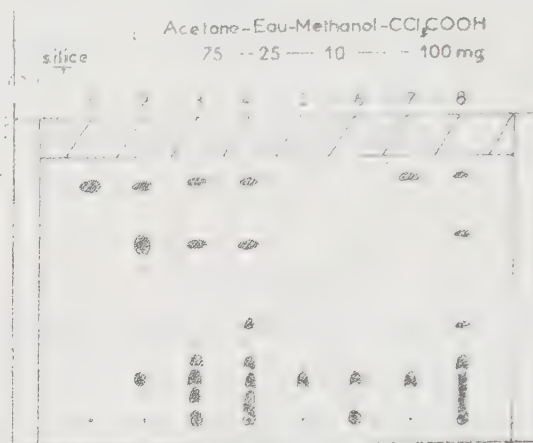
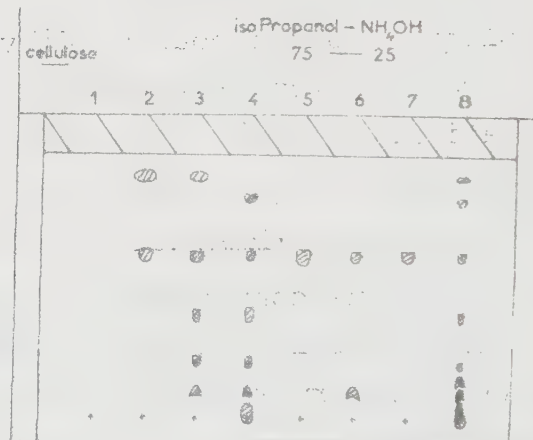


Fig. 17



- 1- Orthophosphate triéthylrique.
- 2- Pyrophosphate tétraéthylrique.
- 3- Tripolyphosphate pentaéthylrique.
- 4- Résidu de distillation du pyrophosphate tétraéthylrique.
- 5- Orthophosphate diéthylrique.
- 6- Orthophosphate monoéthylrique et orthophosphate diéthylrique.
- 7- Orthophosphate diéthylrique et orthophosphate triéthylrique.
- 8- Produit obtenu par chauffage à 100°C du tétraéthylpyrophosphate.

rapidité du développement et finesse des taches révélées. Sur une hauteur de 10 cm, il est possible de séparer convenablement au moins une douzaine de substances. La révélation, conduite comme sur le papier, est très nette et les plaques se conservent à l'abri de la lumière.

Nous avons donné (Fig.17) les chromatogrammes obtenus sur cellulose avec les solvants (III) Alcool propylique normal-ammoniaque concentrée-eau (6.3.1) et (IV) Alcool isopropylique-ammoniaque concentrée 75-25. Les substances ou mélanges chromatographiés sont les mêmes que ceux analysés sur couche de gel de silice. On remarque l'absence de tache correspondant au phosphate triéthylique. Il est impossible de traiter la cellulose par le réactif molybdique à une température supérieure à 80°C pendant plus de cinq minutes et ce traitement est insuffisant pour révéler le phosphate triéthylique.

I.6.2.1.2.3 Résultats.

Les R_f des différents phosphates préparés au cours de ce travail sont consignés dans le tableau VII.

Quelques substances ne sont pas chromatographiées avec tous les solvants car nous ne possédions plus de produit au moment des essais relatifs à ces solvants. Avant de passer en revue chaque ester pour en étudier le comportement, nous pouvons faire quelques remarques sur les possibilités offertes par la chromatographie sur couche mince de gel de silice.

I.6.2.1.2.4 Possibilités offertes par la chromatographie sur gel de silice.

.Influence de la composition du solvant.

Nous constatons sur le tableau récapitulatif des R_f , dans la colonne relative au solvant (II), que les esters totalement

TABLEAU VII

R_f des esters phosphoriques sur couche mince

Substances	Couche de cellulose			Couche de gel de silice		
	Solvant III 17°C	Solvant IV 17°C	Solvant V 25°C	Solvant I 17°C	Solvant II 17°C	Solvant III 25°C
Orthophosphate de sodium	0,15	0,17	0,02	0,00	0,00	0,00
Pyrophosphate de sodium	0,07	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00
Orthophosphate monoéthylrique	0,32	0,34	0,09	0,10	0,10	0,08
Orthophosphate diéthylrique	0,77	0,78	0,11	0,18	0,18	0,50
Orthophosphate triéthylrique	-	-	-	0,30	0,30	0,08
Pyrophosphate diéthylrique sym.	0,60	0,51	0,34	0,31	0,31	0,40
Pyrophosphate tétraéthylrique	0,93	0,95	0,92	0,93	0,93	0,93
Triphosphosphate pentaéthylrique	0,18	0,19	0,20	0,10	0,10	0,91
Orthophosphate monobenzylrique	-	-	-	-	-	0,18
Orthophosphate dibenzylrique	0,95	0,94	0,90	-	-	0,56
Orthophosphate tribenzylrique	0,98	0,98	0,98	-	-	0,93
Orthophosphate triisobenzylrique	-	-	-	-	-	0,91

TABLEAU VIII

L'absence de l'ammoniaque dans le solvant II sur les R_f de quelques esters phosphoriques

Substances	Concentrations en ammoniaque				
	1,5%	1%	0,5%	0,2%	0,1%
Orthophosphate triéthylrique	0,05	0,85	0,90	0,92	0,99
Pyrophosphate tétraéthylrique	0,05	0,85	0,88	0,90	0,99
Triphosphosphate pentaéthylrique	0,05	0,54	0,55	0,55	0,68
Pyrophosphate diéthylrique sym.	-	0,40	0,44	0,51	0,59
Orthophosphate diéthylrique	0,05	0,42	0,35	0,41	0,50
Orthophosphate monobenzylrique	-	0,36	0,36	0,36	0,39

estérifiés migrent plus haut que les esters partiellement estérifiés. Il est possible, en faisant varier la concentration en ammoniacque dans le solvant, d'accentuer ou de réduire la séparation entre ces deux types d'esters. Dans le tableau VIII, nous donnons quelques R_f en fonction du pourcentage d'ammoniacque dans le solvant.

Il est donc possible de séparer les esters phosphoriques en deux groupes : les phosphates totalement estérifiés dans la partie supérieure du chromatogramme et les phosphates partiellement estérifiés dans la partie inférieure. Si la teneur en ammoniacque est inférieure à 5%, la séparation est très nette mais les esters partiels sont moins bien séparés entre eux. Au contraire, si on désire une meilleure séparation de ces derniers, on augmente la teneur en ammoniacque. Ainsi, avec une teneur en ammoniacque de 20%, on réussit à mettre en évidence 6 taches de $R_f < 0,60$ dans le résidu de distillation du pyrophosphate tétra-éthylique.

Il semble donc que la chromatographie des esters complets est dirigée par leur masse moléculaire, tandis que la forme ionique des esters partiels joue un grand rôle dans leur chromatographie.

.Possibilités offertes au point de vue révélation.

Pour les esters éthyliques, il est nécessaire, après vaporisation du réactif molybdique, de réduire les phosphomolybdates formés en bleu de molybdène par un courant d'hydrogène sulfuré. Le repérage des taches est parfois difficile à cause de la coloration du fond. Par contre, la révélation des esters benzyliques est plus aisée. Il suffit de carboniser les esters benzyliques en vaporisant une solution d'acide sulfurique sur le chromatogramme ou même de vaporiser le réactif molybdique utilisé pour les esters éthyliques. Les taches de ces esters benzyliques (ou des esters à forte condensation en carbone) ap-

paraissent en brun sur fond blanc après le passage de la plaque à l'étuve à 110°C.

I.6.2.2 Analyse et étude chromatographique des esters phosphoriques.

I.6.2.2.1 Esters orthophosphoriques.

L'orthophosphate triéthylique ne pose aucun problème de préparation. Il est aisé à préparer et les méthodes utilisées au cours de ce travail conduisent à un produit rigoureusement pur.

L'orthophosphate diéthylique est obtenu avec une pureté de 96 à 98% par hydrolyse du pyrophosphate tétraéthylique. Nous verrons dans l'étude de cet ester les conditions opératoires pour obtenir le meilleur rendement.

L'orthophosphate monoéthylique est obtenu avec un bon rendement et une pureté de 95% par hydrolyse du pyrophosphate diéthylique symétrique. Nous verrons également les conditions opératoires donnant les meilleurs résultats dans l'étude de l'hydrolyse de cet ester pyrophosphorique.

L'étude de l'action de l'iodure d'éthyle sur le phosphate trisodique, réalisée par radiochromatographie sur papier avec les solvants III et IV, confirme ce que nous avons déjà dit au sujet de cette préparation. Elle est très difficile à pratiquer, le rendement est faible, inférieur à 20%, et le mélange obtenu contient de 75 à 85% de phosphate monoéthylique pour 25 à 15% de phosphate diéthylique. Elle ne permet donc pas d'obtenir le phosphate triéthylique.

I.6.2.2.2 Esters pyrophosphoriques.

Le pyrophosphate tétraéthylique, en raison de son importance et des nombreuses controverses dont il fait l'objet, occu-

pe une très grande place dans notre travail.

I.6.2.2.2.1 Pyrophosphate tétraéthylique.

.Analyse

La chromatographie du "pyrophosphate tétraéthylique" montre que l'on est en présence d'un mélange de trois composés. Le premier ($R_f=0,98$) correspond à de l'orthophosphate triéthylique en faible quantité, le deuxième ($R_f=0,50$), en quantité plus importante, est de l'orthophosphate diéthylique, et le troisième composé ($R_f=0,95$), le plus important, est identifié comme étant du pyrophosphate tétraéthylique. En effet, la coupure de cet ester conduit bien à de l'orthophosphate diéthylique conformément à la littérature. Nous aboutissons toujours à ce résultat quel que soit le mode de préparation utilisé.

Deux remarques s'imposent : les données de la littérature concernant l'indice de réfraction et le point d'ébullition ne sont pas en accord parfait -même avec le groupe de pompage que nous possédions, nous n'avons jamais pu distiller le pyrophosphate à une température inférieure à 100°C .

Nous allons voir que ce dernier fait a son importance. Des travaux de résonance magnétique nucléaire ont été effectués sur cet ester par VAN WAZER (27 Lis). Il en résulterait que, excepté pour les échantillons de pyrophosphate tétraéthylique fraîchement distillé à température ordinaire sous grand vide ou à température inférieure à 60°C , l'ester correspond à un mélange d'orthophosphates, pyrophosphates et tripolyphosphates éthyliques. Etant donnée la température à laquelle nous distillons le mélange, nous aurions dû, d'après les résultats de VAN WAZER, observer une tache correspondant au tripolyphosphate. Nous n'en avons jamais observée.

Nos résultats nous permettent de conclure que toutes les méthodes de préparation du pyrophosphate tétraéthylique, mention-

nées dans la littérature et indiquant des températures de distillation supérieures à 100°C , ne conduisent jamais au produit pur mais à un mélange.

Nous n'avons pas pu vérifier les conclusions de VAN WAZER car il nous a toujours été impossible de distiller au-dessous de 100°C .

Quelles que soient la méthode de préparation et les températures de distillation (toujours supérieures à 100°C), le mélange obtenu présentait la même composition (à 2% près suivant les opérations) :

Orthophosphate triéthylique 15%

Orthophosphate diéthylique 25%

Pyrophosphate tétraéthylique 60%

.Hydrolyse.

Nous avons récupéré le pyrophosphate tétraéthylique séparé des orthophosphates par élution, directement sur les plaques de gel de silice. Nous avons ensuite étudié son hydrolyse en orthophosphate diéthylique.

-Séparation du pyrophosphate des orthophosphates.

Afin de récupérer des quantités relativement importantes de pyrophosphates, nous avons opéré comme suit :

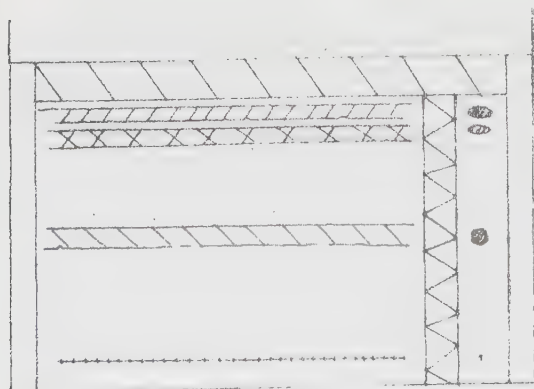


Fig.18

La plaque de gel de silice est divisée en 2 parties ainsi que le montre la figure 18. Dans la bande étroite, une tache de pyrophosphate tétraéthylique fraîchement distillé est déposée. Dans la seconde partie, à gauche de la plaque, nous déposons une bande de ce pyrophosphate marqué au phosphore 32. Le développement

est effectué avec le solvant II (Acétone-Eau-Alcool butylique tertiaire-Ammoniaque) dont on modifie uniquement la concentration en ammoniaque que l'on porte à 5 ml au lieu de 10 ml afin d'avoir une meilleure séparation entre les trois esters : orthophosphate triéthylique ($R_f=0,93$), pyrophosphate tétraéthylique ($R_f=0,86$), orthophosphate diéthylique ($R_f=0,45$). Seule la bande étroite contenant la tache témoin est révélée afin de localiser avec certitude la position des trois esters. La couche de gel de silice contenant le pyrophosphate éthylique est recueillie dans de l'eau puis filtrée. Cette solution aqueuse de pyrophosphate, aussitôt rechromatographiée, ne présente plus de tache d'orthophosphate triéthylique mais quelques traces d'orthophosphate diéthylique, traces provenant d'un début d'hydrolyse.

Ceci est la partie qualitative de la séparation. Nous avons effectué les mêmes séparations mais quantitativement. Pour cela, il nous faut connaître la quantité de substance déposée au départ, vérifier par radiochromatographie sur papier la composition du mélange et recueillir la couche de silice correspondant au pyrophosphate dans un volume d'eau calculé en tenant compte de ces résultats et de la concentration de la solution aqueuse désirée.

-Hydrolyse en fonction de la concentration.

L'hydrolyse du pyrophosphate tétraéthylique a déjà été étudiée par TOY (33). Cet auteur dose potentiométriquement par la soude le phosphate diéthylique formé. Nous sommes arrivés à des résultats analogues à ceux de TOY.

Nous constatons que si on effectue l'hydrolyse suivant le rapport $H_2O/(C_2H_5O)_4P_2O_3 = 1$, la réaction est très lente à température ordinaire et encore incomplète après vingt jours de

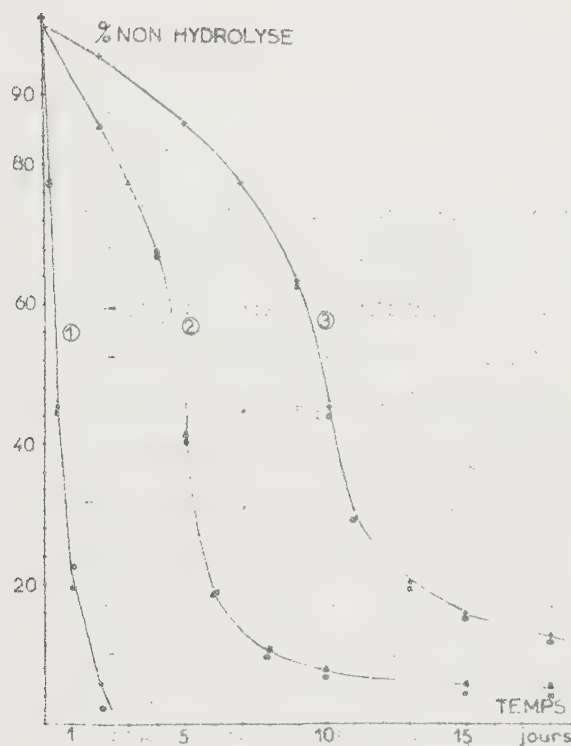


Fig. 19 -Hydrolyse du pyrophosphate tétraéthyle

-Hydrolyse en fonction de la température.

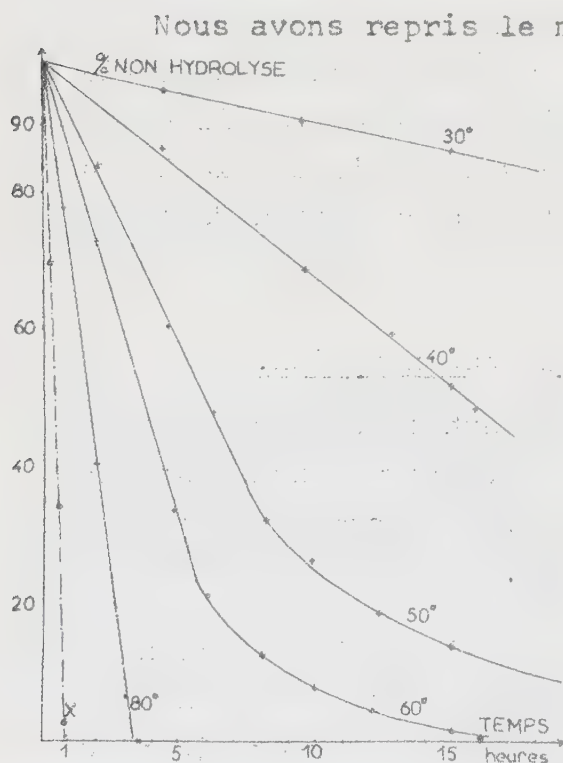


Fig. 20 -Hydrolyse du pyrophosphate tétraéthyle.

contact (Courbe 3). La réaction est plus rapide en prenant un excès d'eau ($H_2O/(C_2H_5O)_4P_2O_3=2,5$) (Courbe 2). En solution très diluée (solution 0,02M du pyrophosphate dans l'eau), la réaction est rapide et quasiment complète en deux jours (Courbe 1).

La vitesse d'hydrolyse étant très grande en solution diluée, on pourrait penser utiliser cette réaction pour obtenir de l'orthophosphate diéthylique à partir du pyrophosphate, mais alors il faudrait éliminer de grandes quantités d'eau, ce qui enlèverait beaucoup d'intérêt à ce mode de préparation.

Nous avons repris le mélange $(C_2H_5O)_4P_2O_3-H_2O$ dans le rapport $H_2O/(C_2H_5O)_4P_2O_3=2,5$ et nous l'avons porté à différentes températures.

Nous constatons que l'hydrolyse est grandement favorisée par la température. Il faut cependant éviter les températures supérieures à 60°C car l'apparition d'orthophosphate triéthylique dans les produits de réaction fait penser qu'interviendrait un autre mécanisme. Nous rejoignons là les résultats de TOY (33) qui préconise un chauffage à 60°C pendant 15 à 16 heures. La courbe X montre que la méthode qui consiste à hydrolyser le pyrophosphate d'éthyle en

solution benzénique (0,1M) par la soude (N) est complète en une heure. Le phosphate diéthylique est cependant difficilement récupérable dans ces conditions. L'ester diéthylique ainsi obtenu contient environ 3% de phosphate monoéthylique. La distillation du phosphate diéthylique ($E_{b0,01}=116-118^{\circ}\text{C}$) est possible après avoir chassé l'eau sous vide à $50-55^{\circ}\text{C}$. Mais, ainsi que le signale TOY (33), même conduite sous un tel vide, la distillation conduit à une légère décomposition avec formation de phosphate triéthylique.

I.6.2.2.2.2. Pyrophosphate diéthylique sym.

Ce pyrophosphate ne présente pas un intérêt considérable et est peu utilisé. Sa préparation est aisée bien que le produit obtenu contienne des orthophosphates éthyliques. Son hydrolyse en milieu aqueux est rapide et conduit facilement à de l'orthophosphate monoéthylique.

I.6.2.2.3. Tripolyphosphate pentaéthylique.

Chromatographié avec les solvants I et II sur gel de silice, le tripolyphosphate pentaéthylique se présente sous le forme d'un mélange de six composés dont cinq ont été jusqu'ici identifiés. Ce mélange se compose d'orthophosphate triéthylique, d'orthophosphates mono. et diéthyliques, de pyrophosphates tétraéthylique et diéthylique.

La sixième tache se révèle avec le solvant (II) à $R_f=0,61$ c'est-à-dire à la hauteur du pyrophosphate diéthylique.

Avec le solvant (I), la tache se révèle à $R_f=0,10$ tandis que le pyrophosphate diéthylique se révèle à $R_f=0,23$: il y a donc bien une sixième tache non identifiée. Cette tache supplémentaire apparaît également en chromatographie sur cellulose avec les solvants III et IV où elle se trouve respectivement à $R_f=0,18$

et $R_f=0,20$. Il existe plusieurs possibilités d'identification de cette tache : pyrophosphate monoéthylique, pyrophosphate triéthylique et tripolyphosphate tri ou pentaéthylique. L'existence des deux premiers est très douteuse. Il nous reste alors l'éventualité d'un tripolyphosphate d'éthyle.

Le produit responsable de cette tache disparaît par chauffage à 100°C du mélange ou lorsque l'on tente de le distiller. Un métaphosphate d'éthyle se retrouverait dans ces conditions et fournirait un spot qui reste au départ. Cette conclusion n'est pas en désaccord avec les résultats obtenus par VAN WAZER par résonance magnétique nucléaire. Pour cet auteur, tout tripolyphosphate d'éthyle préparé par action du tripolyphosphate d'argent sur l'iodure d'éthyle est un mélange de réorganisation comprenant 11,8% du phosphore total sous forme de groupements "ortho"; 75,7% sous forme de groupements terminaux (groupements du type pyrophosphate) et 12,5% du phosphore total sous forme de groupements médians (groupements médians dans le tripolyphosphate ou groupements dans les polyphosphates). Il apparaîtrait également que 90% seulement du tripolyphosphate est estérifié. Nous signalons que le tripolyphosphate d'éthyle, préparé par la méthode de SIMON et STOLZER (54) donne, par chromatographie, les mêmes taches que celui préparé à partir du sel d'argent. La composition du mélange varie sensiblement et le tripolyphosphate préparé par la méthode de SIMON donne moins d'esters pyrophosphoriques et plus d'esters monophosphoriques. Nous avons chiffré la composition de notre mélange par radiochromatographie sur papier :

- 16 % Orthophosphate triéthylique.
- 6 % Orthophosphate diéthylique.
- 5 % Orthophosphate monoéthylique.
- 40 % Pyrophosphate tétraéthylique.
- 5 % Pyrophosphate diéthylique symétrique.
- 28 % Tache attribuée au tripolyphosphate d'éthyle.

Il apparaît, en comparant nos résultats avec ceux de VAN WAZER, que la forte proportion de groupements terminaux (75,7%) ne peut pas provenir que du pyrophosphate d'éthyle (40% dans le mélange) et qu'il est possible d'envisager la présence de tripolyphosphate d'éthyle pour obtenir le supplément de groupements terminaux. Nous n'avons pas jugé nécessaire d'approfondir le problème plus avant en raison de la complexité du phénomène. Nous croyons cependant pouvoir attribuer cette sixième tache au tripolyphosphate pentaéthylique.

I.7 CONCLUSIONS

Deux conclusions s'imposent après cette étude :

-La chromatographie est une méthode sûre et rapide d'analyse des phosphates organiques.

-Les esters phosphoriques les plus simples sont très difficiles à préparer et leur complexité explique les contradictions rencontrées à leur sujet.

La chromatographie nous a permis de séparer les différents orthophosphates éthyliques, les pyrophosphates diéthylique et tétraéthylique. Nous avons eu l'occasion de l'appliquer avec le même succès aux esters benzyliques. Nous pensons que la méthode est également valable pour les esters méthyliques et les esters de plus forte condensation en carbone.

Grâce à cette technique, nous avons mis en évidence une tache caractérisée par son R_f dans les différents solvants et qui semble identifier le tripolyphosphate d'éthyle. Ce phosphate n'a jamais pu être obtenu pur par les préparations connues.

Nos résultats se sont révélés très proches de ceux obtenus par VAN WAZER par résonance magnétique nucléaire. Nous pensons que les préparations actuelles ne sont pas en mesure de donner des produits purs mais conduisent à des équilibres de réorganisation. La distillation moléculaire ou la distillation à de très faibles températures pourraient peut être améliorer la pureté des polyphosphates organiques.

CHAPITRE II

Etude des thiophosphates minéraux :

- Préparations par réaction entre les polyphosphates
et le trithiocarbonate de sodium*
 - Action sur les halogénures d'alcoyles*
-

Devant le grand intérêt porté aux esters thiophosphoriques, notamment dans le domaine de l'extraction (53, 54), nous avons pensé préparer quelques uns de ces esters par action des halogénures d'alcoyles sur les thiophosphates minéraux.

Nous avons, tout d'abord effectué une étude approfondie des quatre principaux orthothiophosphates. Nous avons mis au point une nouvelle méthode de dosage du phosphore et du soufre dans les thiophosphates. Nous donnons également, au cours de ce chapitre, les spectres d'absorption infra-rouge et les clichés de diffraction aux rayons X des mono., di., tri. et tétra-thiophosphates.

Les réactions en phase solide, entre le trithiocarbonate de sodium et les polyphosphates de sodium, nous ont donné d'excellents résultats. Nous pouvons ainsi donner une nouvelle préparation du monothiophosphate de sodium avec un bon rendement. Nous avons prouvé l'existence de thiopolyphosphates comme le pyrothiophosphate et le tripolythiophosphate bien que nous n'ayons pu obtenir ces composés qu'en faible quantité et accompagnés de phosphates.

Nous avons alors fait réagir l'iodure d'éthyle sur les orthothiophosphates. Les résultats sont plus ou moins bons en ce sens que nous obtenons les produits désirés mais avec un très faible rendement et en présence d'autres composés.

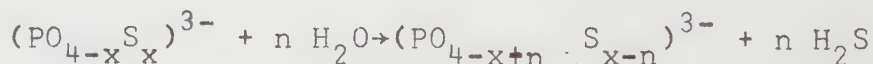
Quant à nos essais entre la bromoéthanolamine et les thiophosphates minéraux, ils nous ont permis de constater le grand intérêt que peuvent avoir des aminothiophosphates comme agents complexants.

II.1. ETUDE DES PRINCIPAUX ORTHOTHIOPHOSPHATES

La substitution des atomes d'oxygène des orthophosphates par des atomes de soufre conduit aux orthothiophosphates. Au cours de ce travail, nous avons porté notre attention principalement sur les orthothiophosphates trisodiques.

L'étude de ces composés remonte à 1847 et pourtant il existe peu de travaux sur ce sujet. L'état de ces travaux est résumé en 1947 par KLEMENT (55). Ils traitent des préparations et de quelques propriétés. Depuis, la littérature ne mentionne que quelques articles sur ce sujet : préparation du monothiophosphate trisodique anhydre par YASUDA (56), détermination des paramètres cristallins des thiophosphates par ELLIAS (57), un essai de chromatographie sur papier de ces composés par STEGER (18) et une étude des monothioorthophosphates de sodium et d'ammonium par TRIDOT et TUDO (58).

Les propriétés des orthothiophosphates expliquent pourquoi si peu de recherches leur sont consacrées. Il faut d'abord mentionner les difficultés d'obtention des substances très pures, difficultés que nous verrons dans le chapitre relatif à ces préparations. Les sels trisodiques, conservés en flacon émeri, sont relativement stables, mais cette stabilité n'excède pas deux mois pour le composé le plus soufré et six mois pour le moins soufré. Par contre, leurs solutions aqueuses sont rapidement hydrolysées et cette hydrolyse est d'autant plus rapide que la substitution par le soufre est plus poussée. Elle est généralisée par la réaction :



Les orthothiophosphates sont insolubles dans les solvants organiques courants. On conçoit les difficultés rencontrées au cours des manipulations de tels produits. C'est pourquoi, notre but n'est pas d'étudier ces composés mais de les utiliser comme matière première pour préparer des thiophosphates organiques qui offrent des propriétés chélatantes, extractives, lubrifiantes etc... très intéressantes.

II.1.1 Préparations.

Les préparations, nombreuses pour le monothiophosphate, sont très rares pour les trois autres orthothiophosphates. Nous ne détaillerons que la préparation nous ayant paru la plus intéressante pour chacun des thiophosphates.

II.1.1.1 Monothiophosphate.

En 1847, WURTZ (59) donne une première préparation du monothiophosphate par action du sulfochlorure de phosphore PSCl_3 sur la soude.

KUBIERSCHKY (60), en 1885, le prépare par action d'une lessive de soude sur le pentasulfure de phosphore.

VOZNESENSKI et DUBNIKOFF (61) reprennent, en 1938, la méthode de WURTZ en remplaçant le sulfochlorure de phosphore par le sulfofluorure PSF_3 . La préparation s'est révélée beaucoup moins intéressante que celle de WURTZ.

Enfin, ZINTL et BERTRAM (62), en 1940, par action en phase solide entre un polyphosphate de sodium et le sulfure de sodium anhydre, obtiennent un excellent rendement. Nous verrons que le remplacement du sulfure de sodium par le thiocarbonate de sodium améliore encore cette préparation.

Pour obtenir rapidement un produit de référence pur, nous avons choisi, après divers essais, la méthode de WURTZ. Elle

donne un produit d'une meilleure pureté que celui obtenu par la méthode de KUBIERSCHKY, et est plus rapide que la méthode de ZINTL et BERTRAM.

-Préparation par la méthode de WURTZ (59)

Elle consiste à réaliser l'hydrolyse alcaline du sulfochlorure de phosphore suivant la réaction :



.Préparation de PSCl_3

Il existe différentes méthodes de laboratoire mais celle de KNOTZ (63) est la plus intéressante pour obtenir des quantités importantes de produit.

On fait bouillir à reflux dans un ballon de deux litres le trichlorure de phosphore PCl_3 fraîchement distillé (200 g.) et le soufre en poudre (48 g.) en présence de chlorure d'aluminium (5 g.) comme catalyseur. La réaction est parfois violente et il est nécessaire de prévoir un refroidissement rapide à proximité. La réaction est arrêtée quand tout le soufre a disparu. Après refroidissement, le mélange réactionnel est lavé à l'eau froide par agitation dans un décanteur de deux litres. La couche inférieure de PSCl_3 est récupérée et séchée sur chlorure de calcium. Le produit est ensuite distillé et la fraction recueillie entre 120°C et 122°C est conservée dans un flacon émeri à l'abri de l'humidité. Nous conseillons de le conserver dans un flacon contenant du chlorure de calcium puis de le filtrer et distiller juste avant son utilisation. Le rendement peut atteindre 95%.

.Hydrolyse de PSCl_3

On introduit dans le ballon le mélange, en quantités stoechiométriques, de soude en solution à 30% dans l'eau et de PSCl_3 .

Le mélange est chauffé à reflux jusqu'à disparition complète de la couche inférieure de sulfochlorure de phosphore. Il faut environ une heure pour 80 g. de PSCl_3 au départ. La solution obtenue est mise au bain de glace pendant vingt quatre heures. Le monothiophosphate commence à cristalliser. Il est possible d'accélérer la cristallisation par addition d'alcool. Nous avons évité de recristalliser le produit car les analyses ont montré que cette opération n'apportait pas d'amélioration à la pureté du produit. La cristallisation par l'alcool est plus rapide mais donne un produit légèrement moins pur. Le rendement est très variable selon le mode de cristallisation utilisé. Il oscille entre 30 et 50%.

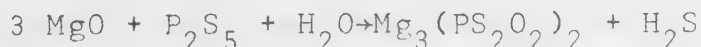
Analyse : $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Cal. % : P : 7,83 S : 8,08
tr. % : P : 7,79 et 7,81 S : 8,02 et 8,06

Le sel anhydre est obtenu à partir du monothiophosphate à 12 H_2O . Cet hydrate est agité pendant une heure dans du méthanol anhydre. Les cristaux sont filtrés puis séchés sous vide à 100°C pendant une heure. La déshydratation sous vide à température ordinaire, en présence d'anhydride phosphorique, conduit au même résultat. Le sel anhydre se conserve bien sous vide au dessiccateur.

II.1.1.2 Dithiophosphate.

KUBIERSCHKY (60) le prépare par action d'une lessive de soude sur le pentasulfure de phosphore.

NOEGI et GHOSH (64) préparent d'abord le sel de magnésium par action de l'oxyde de magnésium MgO sur le pentasulfure de phosphore. Ce sel magnésium est ensuite transformé en sel de sodium :



Cette méthode s'est révélée beaucoup moins pratique que celle de KUBIERSCHKY pour aboutir au même résultat.

-Préparation par la méthode de KUBIERSCHKY (60)

A 100 g. de soude dissous dans 500 ml d'eau, on ajoute, sous agitation, 100 g. de P_2S_5 par petites quantités. La température est maintenue inférieure à $50^\circ C$ pendant l'addition puis portée à $55^\circ C$. Les sels plus soufrés (tri et tétrathio phosphates) sont ainsi hydrolysés. La fin de l'hydrolyse est signalée par un test au sulfate de cobalt qui doit donner une couleur verte et non plus jaune. Il faut également contrôler cette hydrolyse pour éviter la formation de monothio phosphate qui se manifeste par la formation d'un précipité avec le chlorure de calcium. On comprend que cette réaction contrôlée par des tests n'est pas facile à réaliser.

Le dithiophosphate cristallise par refroidissement de la solution dans un bain de glace. L'addition d'alcool accélère la précipitation. Il est ici nécessaire d'effectuer une et parfois plusieurs recristallisations dans l'eau mais à température inférieure à $40^\circ C$. Par refroidissement, il cristallise en aiguilles et par addition d'alcool en cristaux.

Analyse $Na_3PO_2S_{2,11}H_2O$	calc. % : P : 7,87
	tr. % : P : 7,85 et 7,84
	calc. % : S : 16,24
	tr. % : S : 16,18 et 16,20

II.1.1.3 Trithiophosphate.

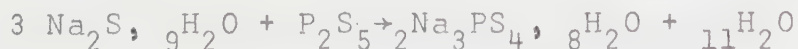
La seule méthode connue à ce jour pour préparer ce sel est la méthode de KUBIERSCHKY (60). On fait réagir du pentasulfure de phosphore sur une solution de sulfure acide de sodium obte-

nue en saturant une solution de soude par H_2S . 100 grammes de soude en pastilles sont dissous dans 600 ml d'eau. On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution. La fin de saturation est contrôlée par un test à l'acétate de plomb sur l'eau contenue dans un flacon laveur placé à la sortie du ballon de réaction. On ajoute lentement 60 g. de P_2S_5 afin que la température se maintienne inférieure à $20^\circ C$. L'addition terminée, on chauffe vingt minutes à $25^\circ C$. Le sel brut obtenu par recristallisation à froid est impur et contient des mono et dithiophosphates. Pour le recristalliser, on le dissout dans une quantité triple de $Na_2S \cdot 9H_2O$ en solution à 10%. La dissolution est faite à température inférieure à $20^\circ C$. Le sel précipite par refroidissement ou addition d'alcool. Plusieurs recristallisations sont parfois nécessaires :

<u>Analyse</u> $Na_3POS_3 \cdot 11H_2O$	calc. % : P : 7,56
	tr. % : P : 7,60 et 7,62
	calc. % : S : 23,44
	tr. % : S : 23,38 et 23,36

II.1.1.4 Tétrathiophosphate.

La méthode de GLATZEL (65) permet l'obtention très rapide d'un sel d'une meilleure pureté que les deux précédents. La préparation de ce thiophosphate nous a donné beaucoup moins d'ennuis que celles des di et trithiophosphates. On fait réagir du pentasulfure de phosphore avec du sulfure de sodium suivant la réaction :



80 g. de sulfure de sodium pulvérisé sont mélangés intimement à 80 g. de pentasulfure de phosphore dans une capsule de porcelaine de deux litres au minimum. Le mélange fond rapidement. Le liquide jaunit puis rougit. Quinze minutes après la fusion complète, on verse 800 ml d'eau. Le mélange est ensuite légèrement réchauffé

vers 35°C - 40°C puis filtré à chaud. Le filtrat est mis au bain de glace et on observe la formation de longues aiguilles de tétrathiophosphate. L'addition d'alcool accélère la formation du sel qui précipite alors en petits cristaux. Il est nécessaire de recristalliser le produit brut ; pour cela, on utilise une solution concentrée de sulfure de sodium. Pour 100 g. de produit brut, séché entre deux feuilles de papier filtre, il faut 200 g. de sulfure de sodium dans 400 ml d'eau. Le tout est lentement chauffé jusqu'à dissolution du sel puis filtré à chaud. Le tétrathiophosphate cristallise dans le filtrat par refroidissement au bain de glace. Une recristallisation ne suffit généralement pas. Le rendement varie entre 60 et 70 % suivant le nombre de recristallisations effectuées.

<u>Analyse</u> $\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Calc. % : P : 8,33
	tr. % : P : 8,37 et 8,39
	Calc. % : S : 34,41
	tr. % : S : 34,37 et 34,31

II.1.2 Analyses et étude des orthothiophosphates.

Nous allons donner ici une méthode personnelle de dosage du phosphore et du soufre dans les thiophosphates. Nous verrons ensuite les clichés de diffraction aux rayons X et les spectres d'absorption infra-rouge des orthothiophosphates. Nous donnerons pour terminer ce chapitre les résultats de quelques analyses thermogravimétriques effectuées sur ces produits.

II.1.2.1 Dosage du phosphore.

Les auteurs qui ont travaillé sur les thiophosphates dosent le phosphore gravimétriquement sous forme de phosphate ammoniacomagnésien après oxydation du thiophosphate en phosphate et sulfate. Non seulement cette méthode est très longue mais la présence d'ions SO_4^{2-} impose des conditions opératoires très spécia-

les. A cette méthode, nous préférons le dosage potentiométrique du phosphate par la soude.

a) Oxydation du thiophosphate en phosphate.

TRIDOT et TUDO (58) signalent plusieurs méthodes d'oxydation :

- par action du mélange acide nitrique-brome
- par action de l'eau oxygénée ammoniacale à chaud
- par fusion dans un creuset avec un mélange de carbonate de sodium et de nitrate de potassium

Nous sommes d'accord sur la plus grande efficacité du mélange acide nitrique-brome mais l'oxydation est lente car il faut de dix huit à vingt quatre heures de contact et il faut ensuite chasser le brome au bain de sable. Nous sommes arrivé à un résultat identique en faisant bouillir à reflux pendant quatre heures le thiophosphate en présence d'un excès d'acide nitrique fumant.

b) Dosage potentiométrique.

Nous utilisons la méthode classique de dosage par la soude des phosphates. Nous neutralisons progressivement la solution de phosphates contenant un excès d'acide nitrique et du sulfate. En fin de dosage, lorsque nous commençons à neutraliser la troisième acidité de l'orthophosphate, nous libérons une acidité forte par addition de nitrate d'argent selon l'équation :



Nous sensibilisons ainsi le dernier saut potentiométrique.

L'allure des courbes potentiométriques obtenues est donnée par la figure 21. On constate une différence avec l'allure d'une courbe habituelle de dosage d'un phosphate en présence d'un acide fort, habituellement l'acide sulfurique.

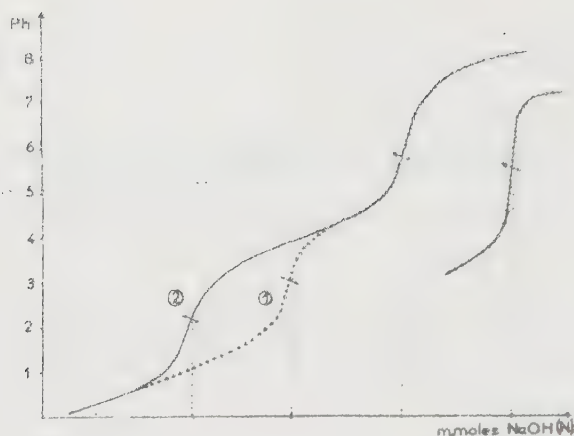


Fig.21 -Courbes de dosage de
l'orthophosphate trisodique

- 1- En présence d'un léger excès d'acide fort
- 2- En présence d'un grand excès d'acide nitrique concentré

Nous avons vérifié ce phénomène en utilisant des mélanges connus d'acide nitrique concentré et d'acide phosphorique en solution normale. Il faut d'abord signaler que la majeure partie de l'acide nitrique concentré est neutralisée avant le dosage potentiométrique par de la soude concentrée ; ceci afin d'éviter l'utilisation d'une importante quantité de soude (N). On s'aperçoit alors que seul le dosage de la troisième acidité de l'acide phosphorique est correct. On s'aperçoit également que le dosage de la deuxième acidité de l'acide phosphorique est d'autant plus faux que la quantité d'acide nitrique est plus importante.

En conséquence, nous avons fait en sorte que l'excès d'acide nitrique ne soit pas trop conséquent et nous n'avons tenu compte que de la troisième acidité de l'acide phosphorique. La vérification de notre méthode, par des dosages sous forme de phosphate ammoniacomagnésien suivant la méthode signalée par TUDO, a montré que l'on peut utiliser la méthode potentiométrique en toute confiance.

c) Processus opératoire.

Le dosage potentiométrique est suivi à l'aide d'un potentiomètre Tacussel. Les électrodes utilisées sont les électrodes classiques de verre et de calomel employées pour ce type de dosage. L'addition de soude (0,5 N) se fait au moyen d'une burette de 10 ml graduée de 0,02 en 0,02 ml.

On pèse exactement une quantité de thiophosphate de l'ordre de 500 mg. Dans un ballon de 50 ml, surmonté d'un réfrigérant à reflux, on introduit le thiophosphate à doser et une quantité mesurée d'acide nitrique fumant de l'ordre de 5 à 10 ml. Le mélange est chauffé 4 heures à reflux. Après refroidissement, toujours dans le ballon de 50 ml, on ajoute la quantité de soude concentrée (préparée à partir de pastilles de soude) nécessaire à la neutralisation de la presque totalité d'acide nitrique. Il faut conserver le réfrigérant à reflux car la réaction est vigoureuse. Le mélange est ensuite étendu à 100 ml avec de l'eau et titré par la soude. Le volume de soude compris entre les sauts (2) et (3) (Fig.21) correspond au dosage d'une acidité de l'acide phosphorique et permet de calculer le poids de phosphore dans le thiophosphate.

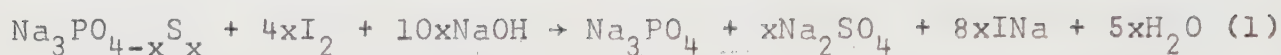
II.1.2.2 Dosage du soufre.

Nous nous sommes basé sur la méthode de ZINTL et BERTRAM (62). Ces auteurs ne donnent pas les conditions opératoires. Une étude approfondie de l'oxydation des sulfures en milieu alcalin nous a permis de mettre au point un processus de dosage très correct pour le dosage des thiophosphates. Nous avons vérifié notre méthode par un dosage gravimétrique sous forme de sulfate de baryum après oxydation du thiophosphate en phosphate et sulfate. (Ce dosage long demande également des conditions très particulières en raison de la présence de l'anion phosphate).

-Principe du dosage.

Le thiophosphate est oxydé par l'iode en milieu alcalin

suivant la réaction :



x a respectivement les valeurs 1,2,3,4 en présence de mono-, di-, tri- et tétrathiophosphate.

L'iode est ajouté en excès à la solution de thiophosphate dans la soude, puis cet excès d'iode est titré par le thiosulfate en milieu acide.

En effet, en milieu alcalin, se superpose à la réaction (1), la réaction suivante :



et il est nécessaire de revenir en milieu acide pour régénérer l'iode. Deux méthodes sont alors possibles :

-soit se placer à un pH de 5 avec du phthalate acide de potassium et ajouter de l'iodure de potassium pour transformer l'iodate en iode ; l'iode est ensuite dosé par le thiosulfate.

-soit ajouter de l'acide chlorhydrique pour se placer en milieu acide fort dilué afin de régénérer l'iode par action de l'iodate sur l'iodure. L'addition ensuite d'un tampon acétique (pH=4,5) permet de doser l'iode par le thiosulfate.

Nous avons utilisé la première méthode qui évite de se placer en milieu trop acide.

Réactifs utilisés.

Le phthalate acide de potassium et l'iodure de potassium sont des produits R.P pour analyse. L'iode et le thiosulfate sont en solutions titrées (0,2 N). La soude est utilisée en solution à 1%. L'amidon soluble est utilisé comme indicateur de fin de réaction.

Mode opératoire.

Les prises d'essai de thiophosphate, calculées de manière à

utiliser 10 à 20 ml de thiosulfate sont respectivement de 300-150 - 100 et 50 mg pour les mono-, di-, tri- et tétrathiophosphates.

Au thiophosphate contenu dans un erlen bouché-émeri, on ajoute 40 ml de soude et 50 ml d'iode. Le mélange, après agitation, est laissé une heure au repos. Puis on ajoute, par petites quantités et en agitant, 8 g. de phtalate acide de potassium et 4 g. d'iodure de potassium. Après une agitation de 5 mn, l'iode en excès est dosé par le thiosulfate en présence d'amidon soluble.

Un dosage gravimétrique sous forme de sulfate de baryum a permis de vérifier les résultats obtenus par la méthode précédente. En raison de la présence d'ions phosphates, nous avons opéré dans des conditions particulières. La précipitation par une solution diluée de chlorure de baryum (5%) se fait dans une solution légèrement acidifiée (0,05 N) avec de l'acide chlorhydrique et à température voisine de l'ébullition. De même, la présence de métaux alcalins (sulfate alcalin) gêne, et l'erreur peut être réduite en additionnant rapidement le chlorure de baryum ou en ajoutant la solution de sulfate alcalin à la solution de chlorure de baryum.

La méthode gravimétrique donne un résultat très légèrement en excès par rapport à la méthode volumétrique. Cet excès est de l'ordre de 1 %.

II.1.2.3 Etudes spectrales.

II.1.2.3.1 Etude de la diffraction des rayons X.

Les longueurs d'ondes utilisées sont celles des raies $K\alpha$ du cuivre ou du chrome. Les distances réticulaires sont obtenues d'après les tables et abaques de ROSE à partir des angles de diffraction.

Les distances données dans le tableau VIII sont calculées à partir de clichés obtenus avec la raie $K\alpha$ du chrome et données en Å.

TABLEAU VIII

Distances réticulaires des quatre orthothiophosphates hydratés
tf=très faible f=faible M=Moyenne F=forte TF=très forte

1/ $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}, 12 \text{H}_2\text{O}$			2/ $\text{Na}_3\text{PO}_2\text{S}_2, 11 \text{H}_2\text{O}$		
N°	Intensité	Distance	N°	Intensité	Distance
1	F	4,616	1	F	5,684
2	f	4,515	2	f	5,543
3	f	4,440	3	f	5,024
4	F	4,268	4	TF	4,236
5	F	2,434	5	f	4,047
6	F	2,727	6	M	3,701
7	M	2,705	7	f	3,398
8	f	2,509	8	f	3,357
9	f	2,292	9	f	3,314
10	f	1,9547	10	TF	3,270
11	TF	1,8628	11	TF	3,330
12	M	1,7762	12	F	3,143
			13	f	3,061
			14	f	2,926

3/ $\text{Na}_3\text{PS}_4, 8 \text{H}_2\text{O}$			4/ $\text{Na}_3\text{POS}_3, 11 \text{H}_2\text{O}$		
N°	Intensité	Distance	N°	Intensité	Distance
1	M	6,282	1	f	5,767
2	f	5,817	2	f	5,622
3	f	5,655	3	f	5,506
4	F	5,561	4	f	4,729
5	tf	4,987	5	F	4,606
6	M	3,483	6	f	3,115
7	f	3,409	7	F	3,055
8	F	3,102	8	F	2,963
9	M	2,978	9	TF	2,900
10	TF	2,603	10	f	2,685
11	M	2,560			
12	F	2,535			
13	M	2,448			
14	f	2,380			
15	f	2,179			

II.1.2.3.2 Etude des spectres d'absorption infra-rouge

Nous avons réalisé les quatre spectres des orthothiophosphates sur un appareil ~~Perkin-Elmer 521~~ 5300 dans la région de 2 à 15 μ .

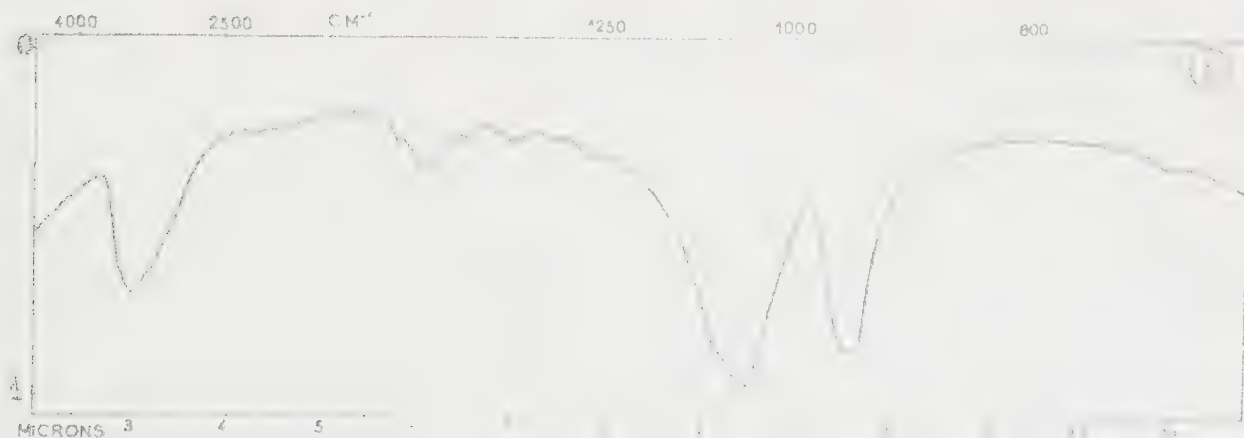
Les quatre spectres (Fig.22) présentent tous les bandes caractéristiques de l'eau (3300 cm^{-1}) et 1650 cm^{-1}). Aucune étude complète n'a encore été réalisée sur les phosphates et thio-phosphates. Seules quelques fréquences caractéristiques ont été attribuées pour les groupements P-O à 1220 cm^{-1} et P-S à 725 cm^{-1} , positions calculées par GORE au moyen de la formule empirique de MORDY :

$$\nu_{\text{cm}^{-1}} = 1307 \sqrt{\frac{1}{\mu}}$$

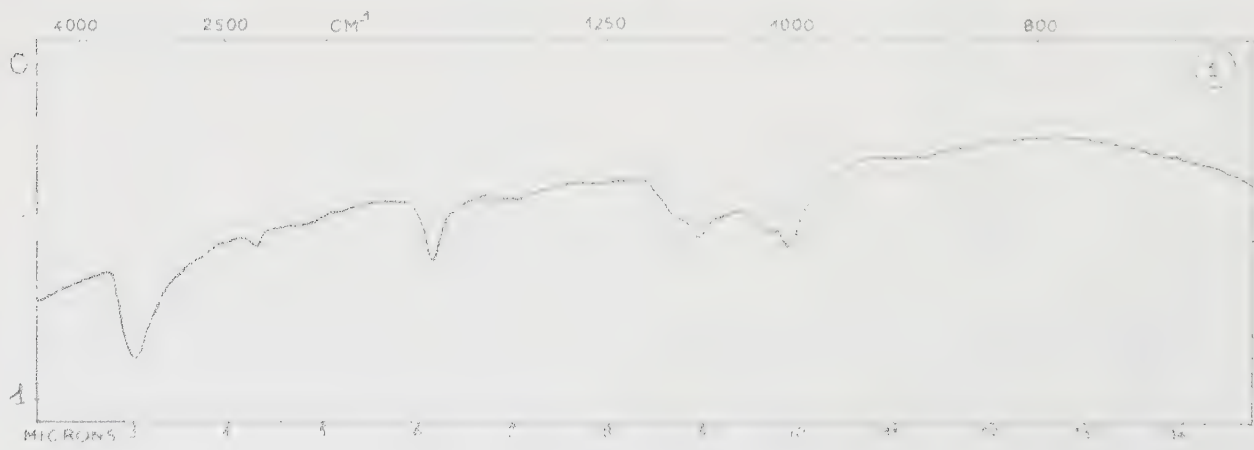
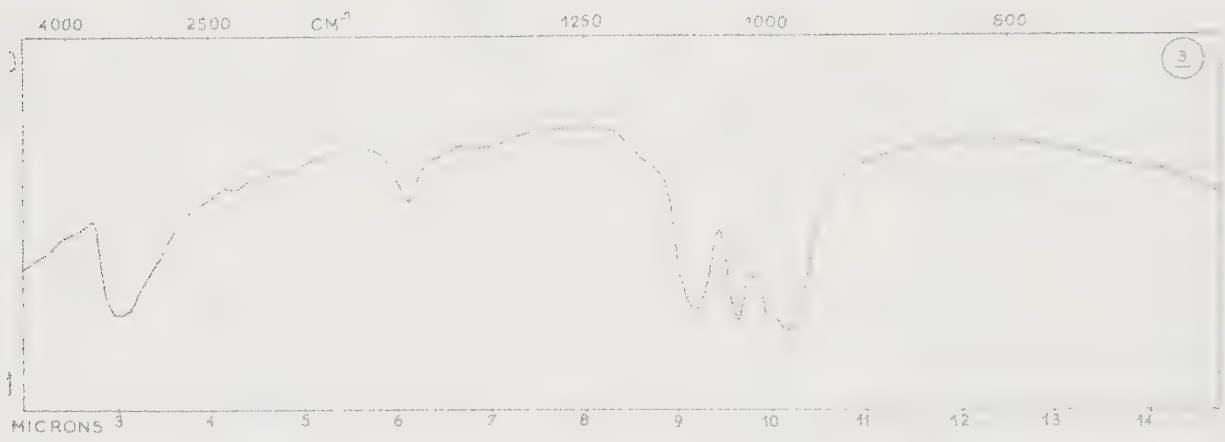
On note sur les quatre spectres, pour les $\nu < 700\text{ cm}^{-1}$, une absorption faible et très étalée. Les bandes principales d'absorption se situent entre 950 et 1250 cm^{-1} .

Fig.22 Spectres d'absorption infra-rouge
des orthothiophosphates

(L'absorption est portée en ordonnée)



101-



II.1.2.4. Etude thermogravimétrique.

Le départ de l'eau d'hydratation a été suivi sur une thermobalance Ugine-Eyraud sous un vide de 10^{-2} à 5.10^{-3} mm de mercure. Le départ d'eau est conforme à la quantité théorique présente dans le thiophosphate. On n'observe pas de décomposition notable avant 600°C malgré une très légère perte de poids très étalée depuis 300°C . Les résidus obtenus à cette température contiennent un grand nombre de phosphates et notamment du pyrophosphate.

La décomposition est plus rapide en présence d'oxygène. Nous avons suivi cette décomposition sur une thermobalance Adamel. Il y a départ d'eau jusqu'à $100-110^{\circ}\text{C}$, puis à $290^{\circ}\text{C}-300^{\circ}\text{C}$. on observe une augmentation de poids correspondant à l'oxydation du thiophosphate en phosphate. Des études thermogravimétriques très poussées ont été effectuées par TUDO et TRIDOT (58) sur ces thiophosphates et principalement sur le monothiophosphate.

II.1.2.5 Hydrolyse des thiophosphates.

Plus la teneur en soufre augmente plus l'hydrolyse des thiophosphates est rapide. Nous n'avons pas effectué une étude systématique de l'hydrolyse des quatre thiophosphates mais nous avons étudié le comportement en solution aqueuse du monothiophosphate de sodium anhydre. Ce composé peut être obtenu anhydre, soit par déshydratation de $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, soit en phase solide par réaction entre le sulfure ou le trithiocarbonate de sodium et les polyphosphates de sodium. Nous avons principalement étudié le comportement dans l'eau du sel obtenu par cette action du thiocarbonate sur les métaphosphates de sodium. Cette préparation est étudiée en détail dans le chapitre suivant (II.2).

II.1.2.6 Hydrolyse du monothiophosphate.

Le thiophosphate anhydre doit être conservé sous vide. A l'air libre, il s'hydrate. En solution dans l'eau, il s'hydrolyse en dégageant de l'hydrogène sulfuré. Nous avons suivi, tou-

jours par l'intermédiaire du phosphore marqué, cette hydrolyse en fonction du temps.

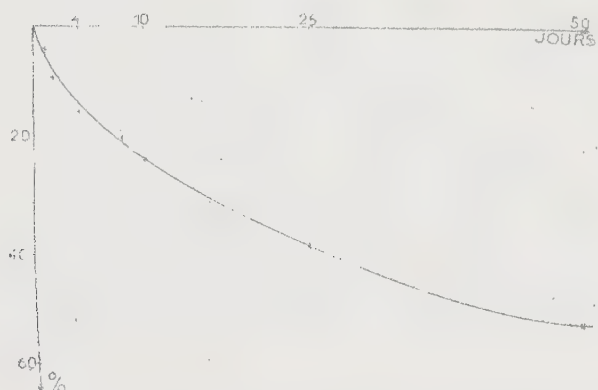


Fig. 23 - Courbe donnant le pourcentage d'orthothiophosphate hydrolysé en fonction du temps

Nous avons travaillé sur des solutions à 5% dans l'eau. Nous opérons les comptages sur des chromatogrammes ayant eu le même temps de développement car nous avons constaté une hydrolyse du thiophosphate durant la chromatographie. Le pourcentage de thiophosphate hydrolysé augmente de 5% quand nous passons d'une durée de développement de 3 h à une durée de 15 h. La séparation est cependant plus nette en 15 h et nous avons toujours

opéré avec ce temps de développement. Les résultats sont donnés sur la figure 23. Nous constatons que l'hydrolyse est rapide les premiers jours puis devient très lente après un mois. Environ 55% du monothiophosphate a disparu 40 jours après la mise en solution.

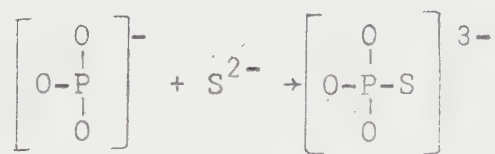
II.2. ETUDE DES RÉACTIONS EN PHASE SOLIDE ENTRE LE TRI-THIOCARBONATE DE SODIUM ET LES POLYPHOSPHATES DE SODIUM

Nous avons signalé, dans la partie relative à la préparation du monothiophosphate, l'excellent rendement obtenu par ZINTL et BERTRAM (62) en faisant réagir du trimétaphosphate de sodium avec du sulfure de sodium anhydre. Cependant, cette méthode présente un inconvénient : la difficulté d'obtention du sulfure de sodium anhydre. Les préparations de ce composé sont très nombreuses, mais elles posent des problèmes de réalisation, et la pureté du produit obtenu dépasse difficilement 95%. Les impuretés contenues dans le sulfure de sodium utilisé par ZINTL et BERTRAM sont

de l'ordre de 7,5% et les auteurs doivent en tenir compte pour la réalisation de leur mélange réactionnel. Ces impuretés apportent également des réactions secondaires.

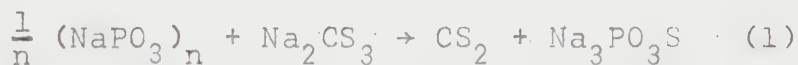
Des études effectuées par PORTHAULT (4) ont montré que les polyphosphates, et le trimétaphosphate de sodium en particulier, se comportent comme des acides au sens de la théorie de LEWIS, ce qui explique très bien leur action sur le carbonate de sodium par exemple.

Toutes ces considérations nous ont fait penser à utiliser le trithiocarbonate de sodium pour préparer le monothiophosphate suivant le schéma :



Nous avons utilisé le sel de Maddrell $(\text{NaPO}_3)_n$, le trimétaphosphate de sodium $(\text{NaPO}_3)_3$ et le tétramétaphosphate de sodium $(\text{NaPO}_3)_4$. Nous avons préparé le trithiocarbonate par une méthode aisée et peu dangereuse lors de l'utilisation de soufre 35.

Les différentes réactions essayées au cours de ce travail sont les suivantes :



Nous avons opéré sous vide et sous azote. Les différents mélanges ont été étudiés en fonction de la température, puis du temps, à différentes températures. Les résidus obtenus ont été analysés par examen aux rayons X et par chromatographie sur papier. L'étude chromatographique a été complétée par la radiochromatographie avec utilisation de ^{32}P et ^{35}S .

II.2.1 Préparation des substances de départ.

II.2.1.1 Préparation des méta- et polyphosphates.

Les préparations des tri- et tétramétaphosphates de sodium, radioactifs ou non radioactifs, ont été données dans le chapitre (I.4.1.4.). Quant au sel de Maddrell, il est obtenu en chauffant pendant douze heures à 350°C du pyrophosphate disodique. Le produit ainsi obtenu, insoluble, est lavé à l'eau puis filtré et séché à l'étuve à 110°C.

II.2.1.2 Préparation du trithiocarbonate de sodium anhydre.

Il existe de nombreuses méthodes de préparation du trithiocarbonate de sodium :

-En 1919, HEATH et BENNET (66) le préparent par action du sulfure de sodium sur le sulfure de carbone en présence d'eau et de soude.

-En 1921, YEOMAN (67) obtient le trithiocarbonate par action du sulfure de carbone sur le sulfure acide de sodium.

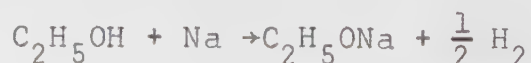
-En 1928, WEELDENBURG (68), en faisant réagir le sulfure de carbone sur la soude, obtient un mélange de carbonate et thio-carbonate de sodium. Cette méthode est reprise en tube scellé par CHERCKASSKAYA (69) en 1953 puis par WEIDEMAN (70) en 1960.

-En 1959, STONE (71) l'obtient avec un grand rendement par action du sulfure de carbone sur le sulfure de sodium dans un mélange de solvants dans lesquels les réactifs sont plus ou moins solubles.

Cependant, la méthode qui se prête le mieux à l'utilisation de soufre radioactif est la méthode de YEOMAN.

.Méthode de YEOMAN.

Le principe de la méthode est schématisé par les réactions suivantes :





Cette préparation nécessite de l'alcool absolu fraîchement distillé, du sulfure de carbone fraîchement distillé, du sodium métallique coupé en petits morceaux, une source d'hydrogène sulfuré et de l'éther rigoureusement anhydre.

L'appareillage est important car il faut travailler sous azote, éviter toute trace d'humidité et toute contamination lors de l'usage du ^{35}S . Il consiste en un ballon de 1 litre à 5 cols avec une boule à brome, un réfrigérant à reflux, un thermomètre, une arrivée d'hydrogène sulfuré avec pièges et débitmètre et une arrivée d'azote avec pièges et compte-bulles. De plus, le haut du réfrigérant est surmonté d'une garde à chlorure de calcium avec sortie dans une solution de soude pour piéger l'hydrogène sulfuré qui se dégage. Le tout est chauffé au moyen d'un chauffe-ballon. Après diverses opérations, nous avons obtenu le meilleur rendement (60%) en opérant de la manière suivante :

A 300 ml d'éthanol, on ajoute, par le haut du réfrigérant, 15 g de sodium par petites quantités de manière à éviter un trop grand échauffement. On étale cette opération sur vingt minutes.

La solution d'éthylate de sodium ainsi obtenue est saturée d'hydrogène sulfuré pendant un temps fonction du débit gazeux. On constate que le piège à anhydride phosphorique, placé avant le ballon sur le circuit d'hydrogène sulfuré, est très utile.

Les 26,25 g de sulfure de carbone sont ajoutés goutte à goutte en quinze minutes. La solution devient rose-orange et est alors chauffée à 60°C pendant trente minutes pour chasser l'hydrogène sulfuré formé au cours de la réaction. La solution est refroidie aux alentours de 40-45°C et on ajoute 600 ml d'éther anhydre. Il y a formation d'un trouble puis précipitation par refroidissement. La précipitation est terminée au bain de glace.

N'ayant pas toujours eu à notre disposition l'appareillage nécessaire à une filtration sous azote, nous avons souvent

opéré à l'air en filtrant rapidement sur filtre à plis. Après un lavage à l'éther, le produit rose-orangé obtenu est séché sous vide en présence d'anhydride phosphorique. La filtration rapide permet d'obtenir un produit d'une pureté comparable à celle obtenue par filtration sous atmosphère d'azote.

Le composé ainsi préparé est théoriquement obtenu avec une molécule d'eau d'hydratation. En fait, nous le conservons toujours sous sa forme anhydre dans un dessiccateur à vide en présence d'anhydride phosphorique. Il existe également trois autres hydrates à 2, 3 et 4 molécules d'eau. Ces hydrates ont fait l'objet d'une étude de MAURIN et SILBER (72).

A l'air humide, il s'oxyde en thiosulfate tandis qu'il est relativement stable dans l'eau en absence d'oxygène et de gaz carbonique. Sous l'action du gaz carbonique, il y a dégagement de sulfure de carbone et formation de carbonate :

Analyse	Na_2CS_3	Calc. % : C : 7,79
		tr. % : C : 7,83 et 7,81
		Calc. % : Na: 29,87
		tr. % : Na: 29,78 et 29,83

L'identité du produit a été établie à l'aide des diagrammes de rayons X identiques à ceux obtenus par MAURIN et SILBER (72). Les méthodes habituelles de dosage du soufre donnent des résultats en défaut et souvent différents.

L'analyse thermogravimétrique montre que la décomposition du trithiocarbonate de sodium en sulfure de sodium et sulfure de carbone se fait sous azote entre 200°C et 350°C et sous un vide dynamique de 8×10^{-3} mm de mercure entre 80°C et 280°C. Nous retrouverons ces résultats dans l'analyse thermogravimétrique des mélanges de thiocarbonate et polyphosphates de sodium. Si la manipulation est conduite rapidement, c'est-à-dire si le trithiocarbonate de sodium reste exposé un minimum de temps à l'air, la perte de poids enregistrée par le départ de sulfure de carbone correspond à 3% près à la quantité théorique de ce sulfure présent au départ.

TABLEAU IX

Distances réticulaires du trithiocarbonate
de sodium anhydre
(en Å)

f = faible	tf = très faible	TF = très fort	M = moyenne	F = forte
5,732	5,112	4,490	4,220	3,771
3,888	2,102	2,865	-	3,290
3,235	2,005	-	3,059	2,980
2,803	-	-	2,759	2,637
2,564	-	-	2,604	2,539
-	-	-	2,116	2,233

II.2.1.3 Etude quantitative de la décomposition et de l'hydrolyse du trithiocarbonate de sodium.

Comme nous le verrons plus loin, il nous a parfois été nécessaire d'effectuer le bilan du soufre en tenant compte du sulfure de carbone dégagé au cours de la décomposition du trithiocarbonate. Dans ces cas là, nous avons travaillé sur l'activité provenant du ^{35}S qui nous avait servi à marquer le thiocarbonate. C'est pourquoi, nous avons voulu étudier la répartition de l'activité initiale entre le Na_2S formé et le CS_2 dégagé.

Nous avons opéré sous un vide de 10^{-2} mm de mercure en piégeant énergiquement le sulfure de carbone dégagé. Nous obtenons à 400°C du sulfure de sodium d'une grande pureté par rapport aux différentes préparations habituelles. Les dosages de soufre (par l'iode) et du sodium (par oxydation du sulfure par l'eau oxygénée et l'ammoniaque puis addition d'acide sulfurique) ont donné les résultats suivants :

<u>Analyse</u> Na_2S	Calc. % : S : 41,02
	tr. % : S : 41,14 et 41,20
	Calc. % : Na : 58,98
	tr. % : Na : 58,70 et 58,84

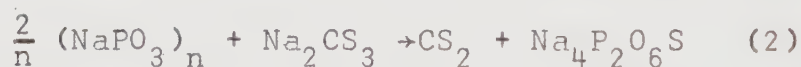
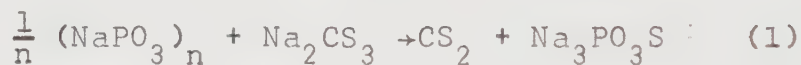
De plus, nous constatons que le sulfure de sodium ainsi formé était radioactif. Le calcul nous permet également de conclure

au partage à égalité de la radioactivité entre le sulfure de sodium et le sulfure de carbone.

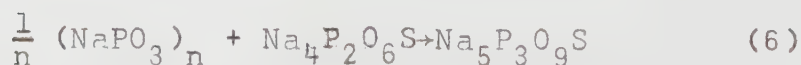
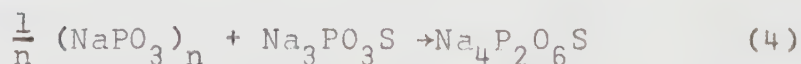
L'emploi de ^{35}S nous a permis d'étudier de plus près l'hydrolyse du trithiocarbonate de sodium. Des solutions aqueuses contenant de 1 à 10% de trithiocarbonate et conservées en flacon bouché ne sont que très peu hydrolysées. L'hydrolyse n'atteint pas 5 % au bout de quinze jours. En flacon ouvert, la décomposition est très rapide avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Nous verrons l'intérêt de cette étude sur l'hydrolyse du trithiocarbonate lors de l'enregistrement de la radioactivité des mélanges, en solution aqueuse, pour chromatographie, de trithiocarbonate et de métaphosphate.

II.2.2 Etude qualitative des mélanges $\text{Na}_2\text{CS}_3-(\text{NaPO}_3)_n$.

A partir de mélanges différents de trithiocarbonate et de polyphosphates de sodium, nous avons envisagé les différentes réactions possibles suivantes :



Nous avons également envisagé des réactions secondaires ne mettant pas en jeu le trithiocarbonate mais conduisent aux mêmes thiopolyphosphates :



Le comportement des mélanges de thiocarbonate et de polyphosphates a d'abord été suivi par thermogravimétrie sous vide et sous azote. Les résidus sont chromatographiés et ceux qui présentent un intérêt certain sont analysés (dosages de phosphore et soufre - analyse aux rayons X).

Nous avons vu, dans l'étude des orthothiophosphates, que le monothiophosphate est le plus connu de tous. Par contre, les thiopolyphosphates sont peu étudiés. VAN WAZER (73) a étudié, par résonance magnétique nucléaire, des mélanges de monosulfure de sodium et de pentasulfure de phosphore. THILO et LADWIG (74) ont étudié les thiopolyphosphates de composition $(\text{Me}^{\text{I}}\text{PS}_3)_x$. Dans un autre article, THILO (75) signale les possibilités d'obtention de monothiopyrophosphate mais ne l'a pas préparé lui-même. En 1964, en même temps que nous-même, FALLIUS (76) signale la préparation du monothiopyrophosphate de sodium par action du soufre sur le phosphite Na_2HPO_3 .

II.2.2.1 Etude thermogravimétrique.

Nous ne donnons que les résultats obtenus avec le triméthaphosphate de sodium. Les résultats sont très peu différents avec les autres méta. ou polyphosphates.

Nous avons opéré sur une thermobalance Ugine-Eyraud adaptable aussi bien à une étude sous vide qu'à une étude sous azote. Un régulateur de température permet d'assurer un programme de chauffe de 45, 90, 180, 360 degrés à l'heure. Après divers essais, nous avons choisi pour toutes nos manipulations antérieures une montée de température de 90° à l'heure.

L'enregistrement des courbes est réalisé par un enregistreur MECL. 200 mg environ du mélange finement broyé sont placés dans une nacelle en quartz suspendue à l'intérieur d'un tube de quartz au moyen d'un fil de platine.

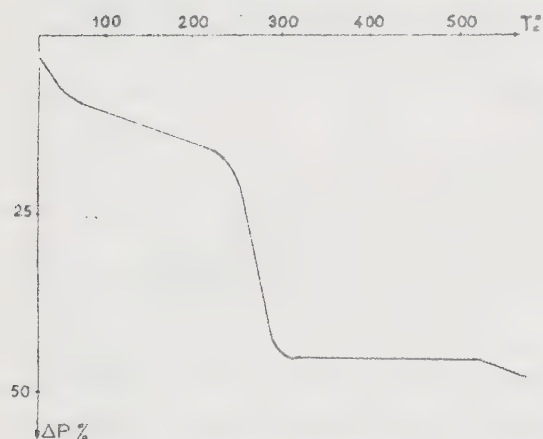
Pour les opérations sous vide, un piège maintenu dans de la carboglace est nécessaire pour éviter la contamination de l'appareillage par le sulfure de carbone qui se dégage. Les températures sont contrôlées au moyen d'un thermocouple placé dans le tube sous la nacelle. Le vide obtenu est de l'ordre de 0,5 à 1×10^{-2} mm de mercure.

Pour les opérations sous azote, il faut maintenir un courant d'azote suffisamment fort pour chasser le sulfure de carbone

que l'on recueille à la sortie de la thermobalance dans un flacon contenant de la soude diluée à 50%. Ce courant d'azote provoque une légère dérive dans l'enregistrement. Le thermocouple est ici placé directement sur le tube de quartz à l'extérieur de celui-ci et à la hauteur de la nacelle.

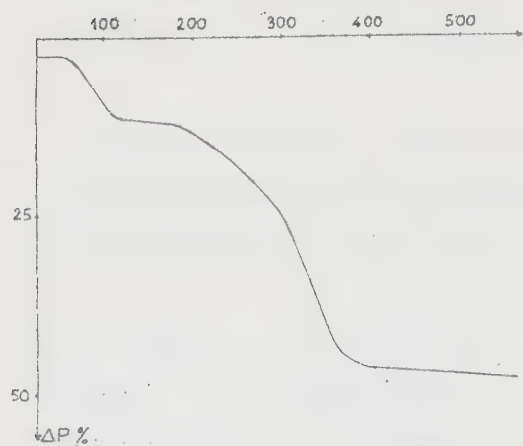
Pour les différents rapports $\frac{1}{n}(\text{NaPO}_3)_n/\text{Na}_2\text{CS}_3$, les résultats sont les suivants :

a) Sous vide (Fig. 24a)



On observe une première perte de poids jusqu'à 50°C puis une seconde d'abord lente de 60°C à 220°C puis rapide jusqu'à 280°C. Une troisième perte de poids très lente commence à 500°C - 530°C et se poursuit au-delà de 700°C.

b) Sous azote (Fig. 24b)



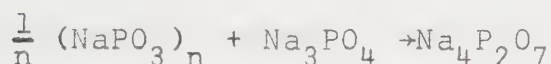
La première perte de poids se produit entre 80°C et 110°C et la seconde entre 190°C et 350°C. On n'observe pas d'autre perte de poids après cette température. La première perte de poids correspond à un départ d'eau et d'hydrogène sulfuré. En effet, lors des manipulations préliminaires (pesée, broyage, mise en place dans la thermobalance),

le mélange absorbe de l'eau et sa couleur passe du rose au jaune. Cette eau hydrolyse partiellement le produit suivant la réaction :

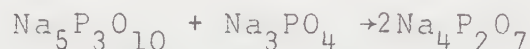
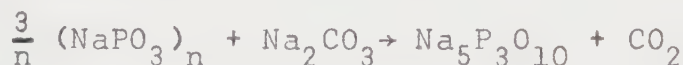


La présence d'hydrogène sulfuré est contrôlée dans l'opération menée sous azote par des tests sur le liquide du flacon absorbeur placé à la sortie de la thermobalance.

La formation de Na_2CO_3 explique la présence, en fin de réaction, d'orthophosphate et de pyrophosphate de sodium obtenus suivant les réactions :

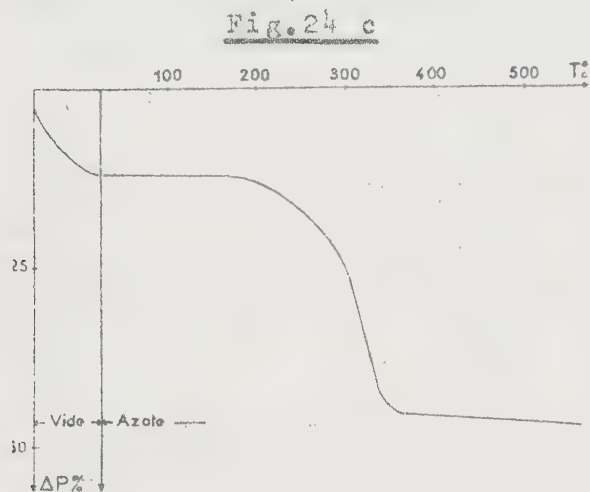


De même, la formation de tripolyphosphate de sodium en cours de réaction, mais qui disparaît quand la température atteint 475°C , est expliquée par les réactions suivantes :



La présence d'orthophosphate et de pyrophosphate de sodium en fin de réaction est donc tributaire de la présence d'eau dans le mélange au départ. Il est possible de limiter fortement cet inconvénient. Pendant la pesée, il faut opérer rapidement. Une certaine quantité de trithiocarbonate, quantité fonction du mélange envisagé, est rapidement pesée dans un pèse-filtre que l'on met aussitôt dans un dessiccateur. La quantité nécessaire de polyphosphate est ensuite pesée avec exactitude. Le mélange est alors broyé dans une enceinte maintenue sous atmosphère inerte et introduit dans la nacelle. Enfin, intervient la partie la plus délicate. La mise en place de la nacelle demande une certaine dextérité et, après plusieurs manipulations, on arrive à limiter l'absorption d'eau lors de cette mise en marche. L'eau absorbée est ensuite éliminée sous le vide de la thermobalance à température

ordinaire ou à 50°C pour accélérer cette opération (Fig. 24c). La suite de la manipulation est menée suivant nos désirs sous vide ou sous azote.



En travaillant de cette manière, avec toutes ces précautions, nous avons obtenu, d'après la réaction (1), un monothiophosphate qui, chromatographié, ne contient que des traces de phosphates dont une partie provient, ainsi que nous le verrons, d'une légère hydrolyse pendant le développement chromatographique

II.2.2.2. Analyse chromatographique.

Nous avons utilisé la chromatographie sur papier décrite au chapitre I.4.2 dans son application aux phosphates minéraux.

II.2.2.2.1 Résultats obtenus pour le rapport :

$$\frac{1}{n} (\text{NaPO}_3)_n / \text{Na}_2\text{CS}_3 \text{ égal à } 1$$

Pour les opérations menées sous azote, nous avons obtenu les résultats suivants :

Le thiophosphate n'apparaît pas avant 350°C, température à laquelle se termine la décomposition du trithiocarbonate en monosulfure de sodium et sulfure de carbone. La réaction initiale est devenue une réaction entre le sulfure de sodium et les polyphosphates de sodium. A côté du phosphate $(\text{NaPO}_3)_n$ de départ, on observe des traces des principaux phosphates (ortho., pyro. et tripoly.) ainsi qu'une certaine quantité de phosphates plus condensés (lourds).

-A 375°C, le thiophosphate apparaît nettement sur le chromatogramme.

-A 450°C, les phosphates "lourds" ont disparu.

-A 475°C, le tripolyphosphate disparaît du chromatogramme.

-A 550°C, il ne reste que des traces de polyphosphate qui finit de réagir en maintenant le mélange une à deux heures à cette température. Il reste alors sur le chromatogramme une tache importante de thiophosphate accompagnée de traces d'ortho. et de pyrophosphate.

L'analyse du résidu, maintenu deux heures à 550°C, confirme la présence quasi exclusive de monothiophosphate.

<u>Analyse</u> $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$	calc. % : P : 17,22
	tr. % : P : 17,25 et 17,30
	Calc. % : S : 17,77
	tr. % : S : 17,50 et 17,54

Il y a un léger défaut en soufre mais le cliché de diffraction X et le spectre d'absorption dans l'infra-rouge sont identiques à ceux du monothiophosphate anhydre préparé par la méthode de YASUDA.

Les opérations menées sous un vide moyen de 8×10^{-3} mm de mercure (vide dynamique) donnent des résultats différents. Entre 280°C, fin de la décomposition du trithiocarbonate, et 500°C on observe la formation de thiophosphate et des phosphates habituels. A partir de 500-530°C, suivant les opérations, il y a disparition lente du thiophosphate au profit de l'ortho et du pyrophosphate. A 700°C, il reste encore du monothiophosphate. Le quartz, commençant à être légèrement poreux à partir de ces températures, nous n'avons pas poursuivi nos recherches au-delà de 700°C.

II.2.2.2.2. Résultats obtenus pour le rapport :

$$\frac{1}{n} (\text{NaPO}_3)_n / \text{Na}_2\text{CS}_3 \text{ supérieur à } 1$$

L'analyse chromatographique permet de mettre en évidence l'existence d'un produit soufré à la hauteur du pyrophosphate quand le rapport est de 2 et à la hauteur du tripolyphosphate quand le rapport est de 3.

Sous azote, à partir de 350°C, apparaissent tous les phosphates habituels auxquels vient s'ajouter le monothiophosphate à 375°C. C'est à 400°C seulement qu'apparaît une tache de produit soufré à la hauteur des pyro. ou tripolyphosphates suivant les réactions (2) ou (3) envisagées. A 550°C, il reste encore du monothiophosphate qui disparaît en maintenant pendant 15 heures le mélange à cette température.

Pour un rapport initial de deux, le résidu, maintenu pendant 15 heures à 550°C, fournit un chromatogramme qui présente une tache de produit soufré à la hauteur du pyrophosphate et des traces d'orthophosphate.

Pour un rapport initial de trois, le résidu obtenu et chromatographié dans les mêmes conditions révèle un produit soufré à la hauteur du tripolyphosphate et du pyrophosphate ainsi que des traces d'orthophosphate.

Les dosages de phosphore nous ont donné des résultats pouvant s'accorder à la présence respective de monothiopyrophosphate et de monothiotripolyphosphate. Cependant, les dosages de soufre donnent des résultats très faibles et difficiles à chiffrer. Le cliché de diffraction aux rayons X et le spectre d'absorption infra-rouge sont identiques respectivement à ceux du pyrophosphate et du tripolyphosphate de sodium. Le spectre d'absorption infra-rouge présente cependant une très légère bande d'absorption supplémentaire dans la région des 675 cm^{-1} , région correspondant habituellement au groupement (P=S).

L'étude quantitative va nous permettre de chiffrer les pourcentages exacts de soufre et de phosphore dans les mélanges grâce à l'emploi conjointement du ^{32}P et du ^{35}S .

Sous vide, nous retrouvons les résultats signalés pour le rapport initial égal à un. Il y a, à partir de 530°C, décomposition des thiophosphates avec formation de phosphates. La chromatographie prouve qu'il n'existe ni phosphite, ni hypophosphate.

II.2.3 Etude quantitative des mélanges $\text{Na}_2\text{CS}_3-(\text{NaPO}_3)_n$.

Nous avons mené cette étude sur des quantités beaucoup plus conséquentes de produit. Pour cela, nous avons opéré dans un four avec un appareillage spécial dont nous donnerons la description. Les opérations ont été conduites sous azote. Quelques essais, effectués sous un vide de l'ordre du mm de mercure ont donné des résultats très peu différents de ceux obtenus sous azote.

II.2.3.1 Préparation des substances marquées.

Nous avons déjà signalé au chapitre (I.4.2.) la préparation des phosphates condensés de sodium marqués au phosphore 32.

La préparation du trithiocarbonate de sodium marqué au soufre 35 ne diffère de celle du produit inactif que par les précautions à prendre pour manipuler les produits radioactifs. Le soufre radioactif est introduit sous forme de C^{35}S_2 fourni par les laboratoires du C.E.N. de MOL-DONK (Belgique). L'hydrogène sulfuré dégagé dans la réaction entre le sulfure de carbone et le sulfure acide de sodium est piégé dans une solution diluée de soude. Une tache sur un papier de cette solution alcaline dans laquelle a barboté H_2S est passée sous le compteur. Aucune activité n'est signalée. Les deux soufres radioactifs du sulfure de carbone sont conservés dans le trithiocarbonate.

II.2.3.2 Appareillage.

Les mélanges finement broyés sont placés dans des nacelles de porcelaine ou de carbone. Ces nacelles sont introduites dans un tube Pythagoras, lui-même placé à l'intérieur d'un four HERAÜS. L'azote déshydraté par passage dans H_2SO_4 et sur P_2O_5 traverse le four. Le débit d'azote est de nouveau contrôlé à la sortie du four par l'intermédiaire d'un flacon absorbeur contenant de la soude diluée. L'étanchéité de l'ensemble est assurée par des rodages. Pour opérer sous vide, il suffit de fermer une des extrémités du tube et de faire le vide par l'autre extrémité. Le pro-

gramme de chauffe est assuré par un régulateur de température.

II.2.3.3. Etude quantitative du mélange :



Lors de cette étude, nous n'avons que peu utilisé le soufre marqué sinon pour confirmer la présence de soufre uniquement à la hauteur du thiophosphate. L'utilisation du phosphore 32 est au contraire très utile pour doser le thiophosphate en présence des polyphosphates. Nous avons suivi la préparation du monothiophosphate en fonction de la température puis en fonction du temps à température constante.

1°) Etude en fonction de la température.

Nous portons les mélanges à la température désirée avec une vitesse de chauffe de 90° à l'heure. La température atteinte, nous arrêtons le chauffage tout en laissant le courant d'azote durant le refroidissement.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau X.

TABLEAU X

Evolution du mélange $\frac{1}{n}(\text{NaPO}_3)_n + \text{Na}_2\text{CS}_3$
en fonction de la température

Température	Temps	Lourds	Trm.	Tri.	Pyro.	Ortho	Thio
365	-	17,35	50,90	6,50	7,25	7,25	11,20
375	-	8,80	40,35	11,30	11,30	5,25	23,20
	2h	7,15	38,20	8,15	6,00	5,40	35,10
	6h	6,35	30,45	6,45	6,10	10,65	40,0
	44h	3,85	26,30	3,20	6,40	10,30	50
400	-	27,75	16,65	7,45	20,35	3,80	25
	2h	1,85	9,90	11,85	10,45	6,75	59,13
	6h		12,15	8,30	10,0	6,65	62,9
	44h		13,20	10,40	8,20	4,20	64
430	-	2,86	26,35	13,97	20,30	5,10	31,45
450	-		15,05	10,45	12,50	5,35	56,65
475	-		13,25	2	7,05	14,40	63,35
500	-		3,20		8,65	6,20	81,35
	1h				13,75	5,65	81,55
530	-		2,60		10,20	3,65	83,55
550	-				2,50	8,85	88,65
	-				4,40	6,50	89,10

Nous retrouvons bien les résultats obtenus qualitativement. Ces résultats se retrouvent également sur la figure 25 donnant le pourcentage de monothiophosphate en fonction de la température. La formation de thiophosphate, rapide entre 350°C et 380°C, est nettement ralentie entre 380°C et 430°C. Ce ralentissement coïncide avec la formation importante de tripolyphosphate de sodium due aux réactions secondaires entre les polyphosphates, le pyrophosphate et l'orthophosphate.



A partir de 430°C, la réaction entre le trithiocarbonate et le polyphosphate redevient prépondérante.

La réaction est pratiquement terminée à 500°C et il ne reste que des traces de polyphosphate à 550°C.

Fig. 25 - Orthothiophosphate formé en fonction de la température.

2°) Etude en fonction du temps.

Cette étude a porté sur quatre températures différentes : 375°C, 400°C, 500°C et 550°C. A une vitesse de chauffage de 90°C par heure, lorsque la température atteint 550°C, le rendement maximum est atteint à 2 ou 3% par défaut, et en maintenant le mélange pendant une heure à cette température, la totalité des produits de départ a disparu.

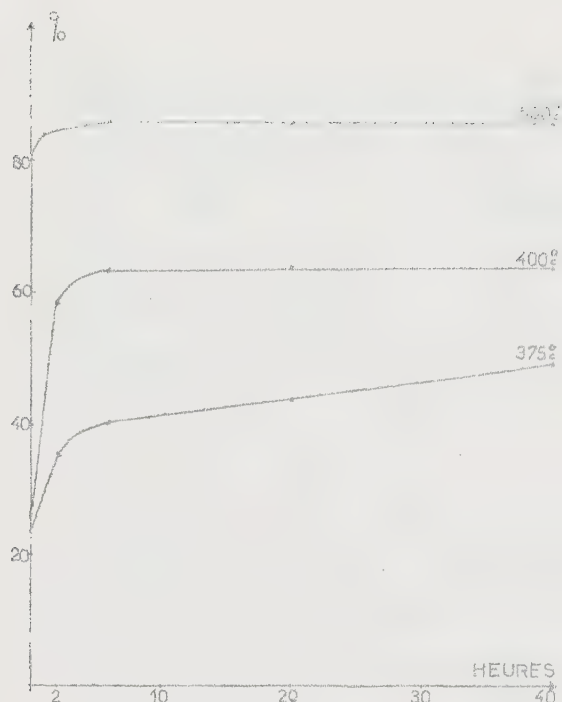


Fig. 26 -Orthothiophosphate formé en fonction du temps.

3°) Résultats.

Le mélange obtenu dans les meilleures conditions, c'est-à-dire en introduisant le minimum d'eau avec le trithiocarbonate, contient de 90 à 95 % de monothiophosphate. Il peut également contenir un peu de carbone dû à une légère décomposition du sulfure de carbone, mais le pourcentage ne dépasse pas 3 à 4 % dans le mélange. Une recristallisation du mélange permet d'éliminer les impuretés. Le résidu sorti du four est mis en solution dans un minimum d'eau. La solution est filtrée pour enlever le carbone et on ajoute du sulfate de magnésium pour précipiter les phosphates présents. La solution est de nouveau filtrée et mise au réfrigérateur pendant vingt quatre heures. Les cristaux de monothiophosphate à douze molécules d'eau d'hydratation se forment. Les dosages confirment la présence d'un produit d'une pureté excellente et le rendement par rapport au polyphosphate initial atteint 85 %.

II.2.3.4. Etude quantitative des mélanges



Nous avons commencé par vérifier l'existence d'un produit soufré sur le chromatogramme à la hauteur du pyrophosphate (réaction 2) et du tripolyphosphate (réaction 3). Des essais effectués avec des polyphosphates de sodium inactifs et du trithio-carbonate marqué au soufre 35 montrent que les taches correspondant à la position du pyrophosphate et du tripolyphosphate présentent une nette radioactivité. Nous pouvons donc conclure à l'existence d'un thiopyrophosphate et d'un thiotripolyphosphate sans exclure cependant la présence possible sur la même tache respectivement de pyrophosphate et tripolyphosphate.

L'emploi conjointement de phosphore 32 et de soufre 35, de périodes inégales (14 et 84 jours) nous a contraint à de longues manipulations car il fallait tenir compte de la décroissance. Nous avons mis au point une méthode relativement simple et qui permet d'éviter de longs calculs.

II.2.3.5. Utilisation du phosphore et du soufre marqués dans le dosage des thiophosphates.

Principe.

Il est très aisé, sur un produit marqué au phosphore 32 et au soufre 35, de déterminer la part d'activité du ^{32}P et celle du ^{35}S . En effet, le rayonnement β du phosphore a une énergie (1,70 MeV) dix fois plus élevée que celle du soufre (0,167 MeV) et l'interposition d'un écran d'aluminium entre la substance et le compteur permet d'éliminer tout enregistrement de l'activité du soufre. Une partie du rayonnement du phosphore est aussi absorbée et il est nécessaire d'effectuer un étalonnage préalable de l'écran utilisé avec une substance uniquement marquée au ^{32}P .

Mode opératoire.

Nous avons utilisé la méthode radiochromatographique décrite au chapitre (I.2). Nous avons préféré, pour travailler avec le ^{35}S de faible énergie, utiliser l'ensemble FRIESEKE-HOEPFNER beaucoup plus sensible que l'ensemble C.R.C. L'écran d'aluminium est constitué de feuilles d'aluminium épousant exactement la forme du chromatogramme et empilées les unes sur les autres en quantité suffisante pour absorber toute l'énergie du soufre.

On fait des solutions de concentrations connues (1 à 2%) dans des diverses substances à analyser. Au moyen d'un capillaire gradué ou d'une micropipette, on dépose une quantité connue de solution sur une bande de papier, ou radiochromatogramme, adaptée au passeur de chromatogramme utilisé.

Pour chaque opération, nous utilisons trois bandes chromatographiques :

1- Sur la première bande, nous déposons trois taches (Fig. 27-1): les produits de départ: $(\text{NaPO}_3)_n$ (a) et Na_2CS_3 (b) et le mélange avant traitement $\left(\frac{a}{n}(\text{NaPO}_3)_n + \text{Na}_2\text{CS}_3\right)$ (c) dans le rapport désiré. Toutes les solutions sont utilisées fraîchement préparées.

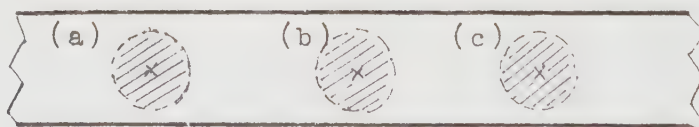


Fig. 27 -1

2- Sur la deuxième bande (Fig. 27-2), nous déposons deux taches, l'une correspondant au mélange après réaction (c'), la seconde à la solution de soude diluée ayant absorbé le soufre de carbone dégagé pendant la réaction (d).

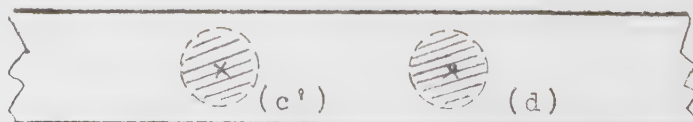


Fig. 27 -2

3- Sur la troisième bande (Fig.27-3) que nous utilisons comme chromatogramme, nous déposons, à une des extrémités, une tache de (c') et nous développons le chromatogramme avant de le passer sous le compteur.

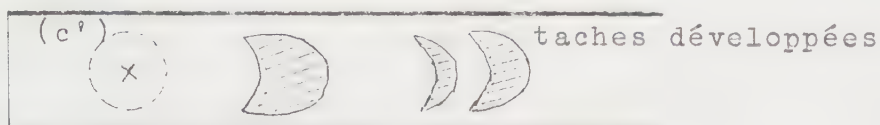


Fig. 27 -3

Chaque bande est soumise deux fois au comptage ; une première fois pour évaluer l'activité totale du phosphore et du soufre et la deuxième fois, avec interposition de l'écran d'aluminium, pour évaluer l'activité du phosphore non absorbée par l'écran.

-Résultats.

1°/ A partir de la première bande.

- La tache de Na_2CS_3 (b) permet de déterminer l'épaisseur d'aluminium nécessaire à l'absorption totale de l'activité du soufre.
- La tache de NaPO_3 (a) sert à calculer le pourcentage de l'activité du phosphore absorbée par la même épaisseur d'aluminium.
- La tache du mélange initial (c) donne le rapport P^*/S^* de départ et permet de vérifier notre méthode. Pour cela, on connaît le pourcentage de Na_2CS_3 dans le mélange : donc, d'après (b), l'activité du soufre et le pourcentage de $(\text{NaPO}_3)_n$ dans le même mélange, puis d'après (a) l'activité du phosphore. Il suffit de comparer les résultats ainsi calculés aux résultats obtenus à partir de c.

Nous avons ainsi pu conclure à l'efficacité de notre méthode car, après une vingtaine d'essais, nous n'avons jamais trouvé plus de 2% d'écart entre les résultats calculés d'après (a) et (b) et ceux obtenus d'après (c).

2°) A partir de la deuxième bande.

La comparaison des rapports P^*/S^* , avant (c) et après réaction (c'), permet de calculer la quantité de soufre disparue en cours de réaction. De même, la tache (d) permet d'évaluer le pourcentage de soufre recueilli sous forme de CS_2 . Théoriquement, la quantité de soufre disparue en cours de réaction et celle recueillie sous forme de sulfure de carbone devraient être identiques d'après les résultats obtenus sur le trithiocarbonate de sodium. Nous avons trouvé un défaut de 10% de soufre dans le sulfure de carbone piégé. Cela peut s'expliquer par deux phénomènes secondaires : d'abord une légère décomposition du monothiophosphate avec départ de soufre qui se dépose sur les parois froides du tube ; ensuite une décomposition peu importante mais chiffrable du sulfure de carbone en carbone et soufre, donc un défaut de soufre actif sous forme de sulfure de carbone. L'efficacité du piège est correcte car l'adjonction d'un second flacon absorbeur ne permet pas de mettre en évidence une activité quelconque dans ce dernier.

3°) A partir de la troisième bande.

On obtient la répartition de la radioactivité en phosphore et soufre sur les différents produits formés en cours de réaction. Il est ainsi possible de connaître les rapports P^*/S^* de chaque constituant du mélange.

En répétant ces opérations pour chaque manipulation, nous n'avons pas à effectuer les corrections d'activité dues à la décroissance.

II.2.3.5.2 Application et résultats.

$$a) \frac{1}{n} (NaPO_3)_n / Na_2CS_3 = 2$$

Notre étude, avec le ^{32}P et le ^{35}S , a porté principalement sur cette réaction que nous avons suivie en fonction de la température et en fonction du temps à température fixe.

1- Etude en fonction de la température

On se trouve de nouveau en présence d'un diagramme de monothiophosphate et de pyrophosphate. On voit sur la figure 28, à l'échelle de 1000, que la courbe du monothiophosphate, qui est la courbe de la pyrophosphate, est en fait la courbe de monothiophosphate en faveur du pyrophosphate. Le soufre se trouve en monothiophosphate et en pyrophosphate.



Fig. 28 - Pourcentage du soufre à la hauteur du pyrophosphate.



Fig. 29 - Pourcentage du phosphore à la hauteur du pyrophosphate.

A côté de ces produits, on trouve, en fait, des polyphosphates (orthophosphate, pyrophosphate, triphosphate et phosphates lourds). Ainsi que le montre le diagramme, à 600° on trouve 93% du phosphore à la hauteur du pyrophosphate.

Donc, à 600°, on trouve, en fait, des polyphosphates, du monothiophosphate, du pyrophosphate et du triphosphate. Le soufre se trouve en monothiophosphate et en pyrophosphate.

2- Etude en fonction du temps.

On a fait, à l'échelle de 1000, cinq temps de réaction différents pendant des temps variables. Les figures 30 et 31 montrent le pourcentage de phosphore et de soufre en fonction de la hauteur du pyrophosphate.

rate en fonction du temps.

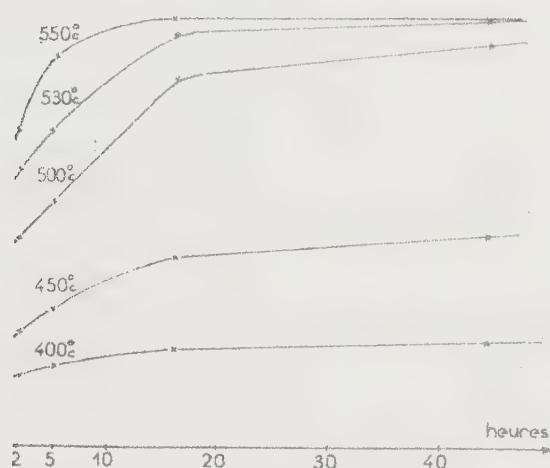


Fig. 30 - Pourcentage du soufre à la hauteur du pyrophosphate.

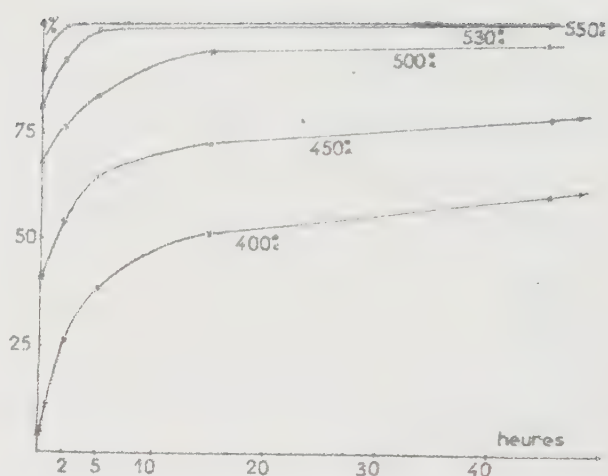


Fig. 31 - Pourcentage du phosphore à la hauteur du pyrophosphate.

Après 15 heures de chauffage à 550°C, tout le soufre est à la hauteur du pyrophosphate et 95% au moins du phosphore à cette hauteur et le reste en orthophosphate. Le rapport P^*/S^* effectué sur cette tache de pyrophosphate est très supérieur au rapport P/S théorique du monothiopyrophosphate.

Les dosages de phosphore et de soufre par les méthodes classiques volumétriques confirment ce résultat. Le mélange contient au maximum 10% de monothiopyrophosphate pour environ 85% de pyrophosphate et 5% d'orthophosphate. Ce pourcentage décroît si on continue à chauffer, et tombe à 5% après 40 heures de chauffage.

Un cliché de diffraction aux rayons X et un spectre d'absorption dans l'infra-rouge confirment les résultats signalés dans l'étude qualitative.

$$b) \frac{1}{n}(\text{NaPO}_3)_n / \text{Na}_2\text{CS}_3 = 3$$

Nous nous sommes rapidement aperçu que le tripolyphosphate est encore obtenu en plus faible quantité que le pyrothiophosphate. Devant ce résultat, nous n'avons pas jugé nécessaire

une étude approfondie de la réaction. Le résidu d'une opération menée pendant 15 heures à 550°C ne contient que 3 à 5% de tri-polythiophosphate à côté d'une quantité importante de pyrophosphate (60% environ) d'une quantité moindre de tripolyphosphate (25% environ) et de faibles quantités d'orthophosphate (10%).

II.2.4 Conclusions.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, le mélange réactionnel absorbe de l'eau pendant le broyage, puis pendant la mise en place de la naëlle dans le four. Il est également impossible de débarrasser totalement le trimétaphosphate de sodium de son eau d'hydratation (il en reste toujours une quantité de l'ordre de 0,5 à 1%). La formation de carbonate qui en résulte provoque des réactions secondaires qui conduisent à des polyphosphates.

Lors de nos essais de préparation du monothiophosphate, suivant cette méthode, nous l'avons toujours obtenu accompagné d'ortho- et de pyrophosphates, mais le pourcentage de ces phosphates dans le mélange dépassait rarement les 8°

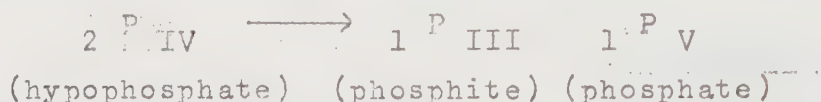
Ayant travaillé dans les mêmes conditions pour préparer du monothiopyrophosphate, il n'existe aucun argument pour attribuer la formation importante de pyrophosphate à la présence de ces traces d'eau au départ.

Nous avons observé, sous azote et à partir de 400°C, d'importants dépôts de soufre sur les parties froides du tube Pythagoras. Il y a donc décomposition du pyrothiophosphate. Mais il est cependant très curieux de trouver du pyrophosphate et non des composés de degrés inférieurs du phosphore.

Parmi toutes les hypothèses envisagées, nous n'en avons retenu qu'une seule qui nous paraisse convenable. Il est possible d'envisager une décomposition du pyrothiophosphate en soufre et hypophosphate d'après la réaction suivante :



Cependant, les chromatogrammes ne présentent aucune tache à la hauteur de l'hypophosphate de R_f légèrement inférieur à celui du pyrophosphate. Nous avons alors pensé à une dismutation possible de cet hypophosphate suivant le schéma suivant :



Cette réaction est possible. PORTHAULT (77), dans une récente publication, signale avoir observé cette réaction dans le cas des hypophosphates, mais en faible quantité dans le cas de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$.

Le phosphate obtenu aurait une composition telle que Na/P_V serait égal à 2,28, c'est-à-dire une composition très voisine de celle du pyrophosphate. Donc pour le phosphate, l'explication est plausible mais les chromatogrammes ne présentent aucune trace de phosphite ou pyrophosphite. On peut envisager, étant donné la nature de la substance de laquelle on effectue les essais, que les phosphites se dismutent suivant :



La dismutation des phosphites entraîne donc la formation de phosphates et d'un composé de la phosphine impossible à déceler par chromatographie. Il semble que cette hypothèse soit convenable bien que la formation d'hypophosphate tétrasodique soit assez hypothétique en raison de sa faible décomposition. De leur côté, TRIDOT et TUDO émettent l'hypothèse d'une décomposition du tripyrophosphate en phosphites, ce qui nous ramènerait au deuxième type de dismutation.

Il est très difficile d'expliquer la présence de polyphosphates dans un milieu où l'absence d'oxygène empêche toute oxydation. FALOUS, lui-même, évite toute explication à ce sujet et arrive aux mêmes composés que nous. Des essais de réaction entre le trimetaphosphate et le monothio phosphate de sodium aboutissent aux mêmes résultats.

II.3 ESSAIS DE PREPARATION D'ESTERS THIOPHOSPHORIQUES A PARTIR DES THIOPHOSPHATES MINERAUX

Nous avons essayé de faire réagir de l'iodure d'éthyle sur les orthothiophosphates de sodium et d'argent en suivant le processus mis au point pour obtenir les orthophosphates éthyliques à partir des phosphates de sodium et d'argent.

Nous avons commencé par préparer quelques esters thiophosphoriques de référence : les monothiophosphate monoéthylique, diéthylique et triéthylique ainsi que le dithiophosphate diéthylique.

Nous avons ensuite des essais de réaction entre les thiophosphates minéraux et la bromoéthanolamine.

II.3.1. Préparation des esters thiophosphoriques de référence.

. Le thiophosphate monoéthylique est préparé par action du sulfochlorure de phosphore sur l'alcool éthylique suivant la méthode de CHEVRIER (78). Cette méthode conduit à un liquide huileux, d'odeur nauséabonde et impossible à distiller. La chromatographie révèle la présence de sept composés parmi lesquels deux seulement sont identifiés avec certitude en tant que thiophosphates triéthylique et diéthylique. De 1869 à 1962 aucune autre méthode n'est signalée dans la littérature. En 1962, AKERFELDT (79) prépare, par une méthode semblable à la nôtre, le sel de lithium de cet ester en faisant réagir du monothiophosphate de lithium sur le bromure d'éthyle. Cette méthode donne les mêmes résultats que l'action du monothiophosphate de sodium sur l'iodure d'éthyle.

. Le thiophosphate diéthylique est très facile à obtenir. MASTIN (80) en donne de nombreuses méthodes de préparation parmi lesquelles l'hydrolyse du monothiophosphate triéthylique par la potasse qui conduit au sel de potassium de l'ester cherché

avec un rendement de 70%. Ce sel se présente comme un solide fondant à 197°C.

Le monothiophosphate triéthylique est très aisément préparé par action du sulfochlorure de phosphore sur l'alcoolate de sodium suivant la méthode donnée par MASTIN (80). Le produit obtenu, distillé sous une pression de 20 mm de mercure, est recueilli à 105°C avec un rendement de 70%.

Le dithiophosphate diéthylique est peut être l'ester thiophosphorique le plus connu en raison de ses propriétés extractives. Il est obtenu par action du pentasulfure de phosphore sur l'alcool éthylique (81). Le rendement de l'ester distillé sous 2 mm de mercure à une température de 80°C atteint facilement 75 %. La masse moléculaire est vérifiée par cryométrie dans le benzène ($M=186$).

II.3.2 Chromatographie.

Nous avons chromatographié ces esters sur gel de silice suivant la méthode mise au point pour les esters phosphoriques. Le solvant est composé d'alcool butylique tertiaire, d'acétone, d'eau et d'ammoniaque concentrée dans les proportions : 40-50-10-10. Le révélateur est le réactif molybdique. Ainsi que nous l'avons précédemment mentionné, il n'est pas nécessaire pour révéler les esters thiophosphoriques de passer le chromatogramme sous un courant d'hydrogène sulfuré. Cependant, il est utile de le faire après avoir relevé les taches correspondant aux esters soufrés afin de vérifier l'absence d'esters phosphoriques.

Le dithiophosphate diéthylique se révèle à un $R_f=0,77-0,78$. Les monothiophosphates di et triéthyliques se révèlent respectivement à des R_f de 0,72 et 0,98.

Le monothiophosphate monoéthylique, préparé par la méthode de CHEVRIER et chromatographié à partir d'une solution dans l'alcool, se révèle être un mélange de sept composés dont les R_f sont les suivants : 0,98-0,77-0,72-0,61-0,42-0,06 et 0,00.

Chromatographié à partir d'une solution aqueuse, cet ester ne donne que six taches. La tache de $R_f=0,77$ correspondant au dithiophosphate diéthylique est absente du chromatogramme. Ce résultat est en accord avec la très faible solubilité dans l'eau de ce dithiophosphate. Trois de ces composés sont identifiés avec certitude : les monothiophosphates di- et triéthylique et le dithiophosphate diéthylique. La préparation de l'ester monoéthylique, à partir des thiophosphates alcalins et des halogénures d'alcoyles a permis d'identifier ce composé à $R_f=0,06$. Nous n'avons pas cherché à identifier les autres composés car les possibilités sont très nombreuses avec les trois esters éthyliques des mono-, di-, tri- et tétrathiophosphates sans parler des thiopyrophosphates possibles.

En regardant le tableau XI des R_f comparés des esters orthophosphoriques et orthothiophosphoriques, nous constatons une analogie entre ces résultats. En règle générale, l'ester thiophosphorique a un R_f supérieur à celui de son homologue phosphorique. De plus, un ester dithiophosphorique monte plus haut que l'ester monothiophosphorique correspondant.

TABEAU XI

R_f comparés d'esters phosphoriques et thiophosphoriques

Orthophosphates éthyliques	Orthothiophosphates éthyliques
Orthophosphate monoéthylique $R_f=0,06$	Monothiophosphate monoéthylique $R_f=0,06$
Orthophosphate diéthylique $R_f=0,50$	Monothiophosphate diéthylique $R_f=0,72$ Dithiophosphate diéthylique $R_f=0,77$
Orthophosphate triéthylique $R_f=0,96$	Monothiophosphate triéthylique $R_f=0,88-0,99$

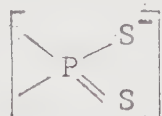
Nous ne donnons là que des impressions car ce résultat demanderait confirmation avec la chromatographie d'autres esters thiophosphoriques.

II.3.3. Etude spectrale.

Nous avons doublé l'analyse chromatographique d'une analyse spectrale. Nous avons réalisé les spectres d'absorption dans l'infra-rouge des orthothiophosphates.

La littérature ne donne pas les spectres relatifs aux composés monosoufrés. Seuls les spectres des sels de l'acide diéthylthiophosphorique sont bien connus. Cependant, de nombreux articles traitent de l'étude spectrale des esters phosphoriques (81, 82, 83) mais il reste encore de nombreux points imprécis. Il est cependant certain que l'entourage du phosphore a une grande influence sur la position des fréquences caractéristiques. Il est préférable de parler de domaine de fréquence que de raie spécifique.

La forte bande d'absorption dans la région $750-780\text{ cm}^{-1}$ est en général attribuée au groupement $\text{P}=\text{S}$. Cette bande est doublée d'une autre plus large dans la région des $650-700\text{ cm}^{-1}$ pour le groupement :



Dans chacun de ces composés, on trouve une bande d'absorption importante dans la région des $1030\text{ à }1060\text{ cm}^{-1}$, bande attribuée aux $\text{P}-\text{O}-\text{C}$. Il n'y a pas de bande correspondant au groupement $\text{P}=\text{O}$ entre 1200 et 1250 cm^{-1} , ce qui confirme la présence d'un groupement $\text{P}=\text{S}$. La bande à $1140-1150\text{ cm}^{-1}$ attribuée à la vibration des phosphates ioniques est bien absente dans le thiophosphate triéthylique. La vibration vers 980 cm^{-1} , plus intense dans l'ester triéthylique, est attribuée à la vibration symétrique des trois groupements éthyles. Ce sont là les raies identifiables à peu près correctement, bien que certains auteurs ne soient pas encore tout à fait d'accord sur certaines attributions.

Nous n'avons pas insisté sur cette étude spectrale car notre intention est seulement de posséder des spectres de référence pour identifier les substances obtenues lors de nos essais. Les principaux spectres sont donnés dans les figures (32-1,2,3).

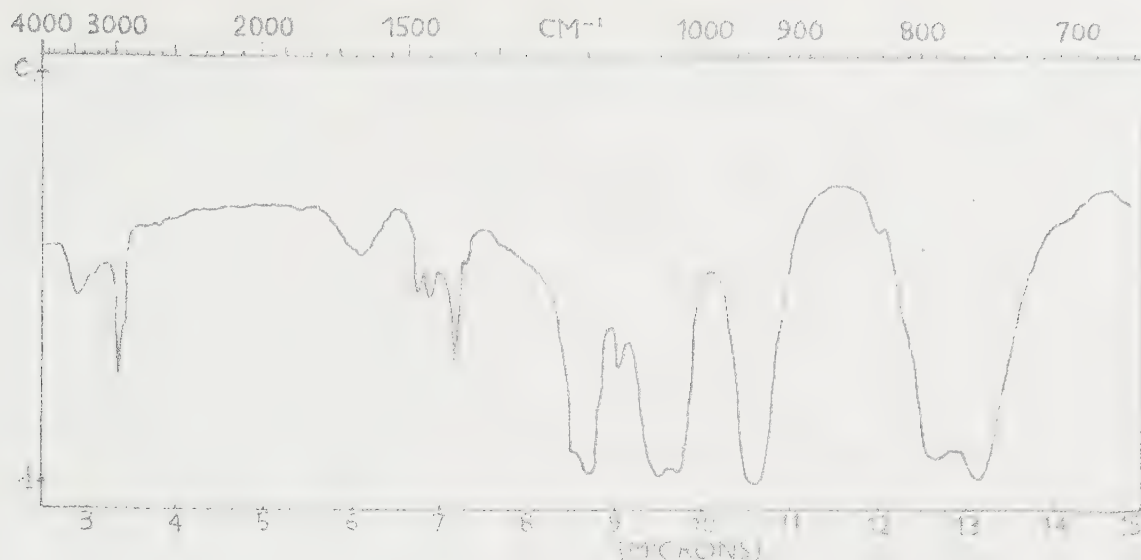


Fig.32-1 Spectre d'absorption infra-rouge
du monothiophosphate diéthylique.

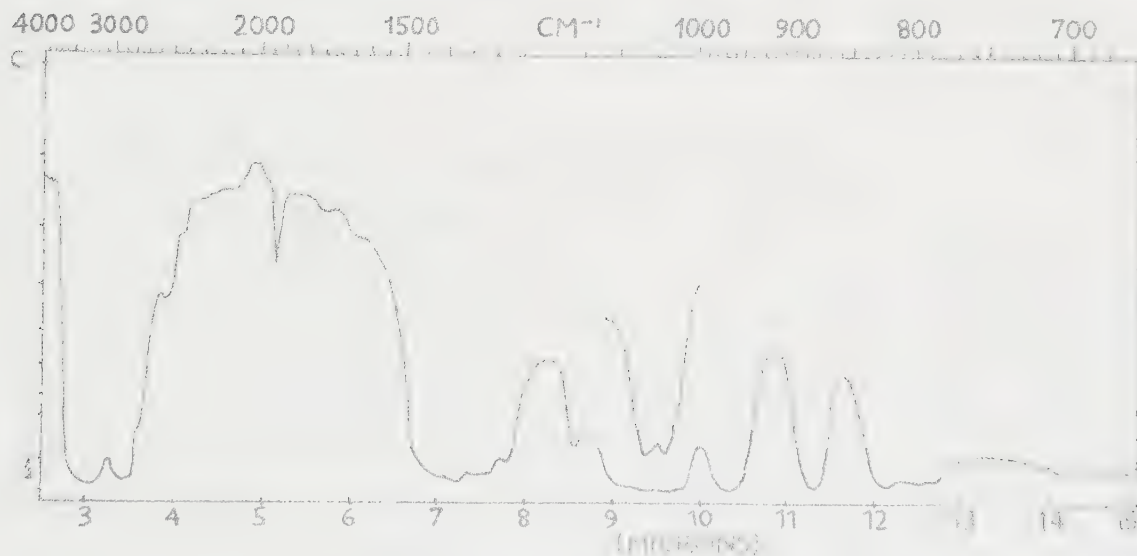


Fig.32-2 Spectre d'absorption infra-rouge
du monothiophosphate triéthylique.

Les spectres (1) et (2) ont été réalisés avec un appareil de la Firme PERKIN-ELMER, du type "Infracord 137-1281". Le spectre (3) a été réalisé avec un appareil de la même Firme mais du type "237 E". (L'absorption est portée en ordonnée).

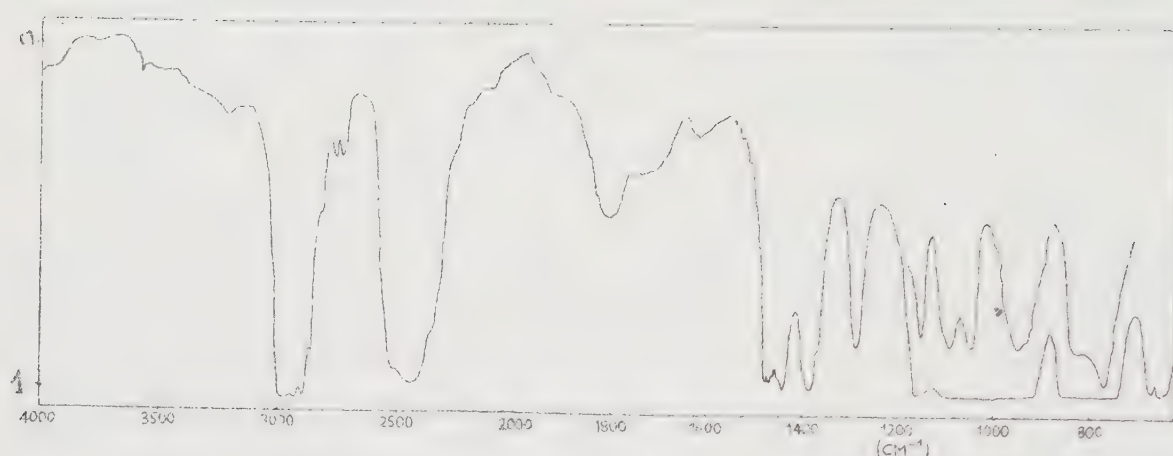


Fig.32-3 Dithiophosphate diéthylique

II.3.4 Action de l'iodure d'éthyle sur les orthothiophosphates alcalins.

Nous avons opéré suivant la méthode utilisée par BAILLY pour préparer les esters phosphoriques. Nous avons apporté quelques modifications.

II.3.4.1 A partir du monothiophosphate trisodique.

Le monothiophosphate de sodium hydraté (13,2 g.) est additionné de 75 ml d'eau et de 5,2 g. d'iodure d'éthyle. Le mélange est agité pendant une heure à température ordinaire puis chauffé au bain-marie pendant une heure à une température inférieure à 60°C pour éviter l'hydrolyse du monothiophosphate de sodium. On ajoute encore 1 g. d'iodure d'éthyle, c'est-à-dire un excès, afin que tout le sel de sodium puisse réagir. L'agitation est alors maintenue une heure à la température ambiante.

Une chromatographie du mélange ainsi obtenu montre que la réaction :



est complète et qu'il n'existe plus de thiophosphate trisodique. Quelques traces de phosphate trisodique sont cependant présentes, ce qui montre une légère hydrolyse du $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$.

Nous trouvons en effet sur le chromatogramme une tache de monothiophosphate diéthylique ($R_f=0,72$), peu importante, une tache très conséquente de monothiophosphate monoéthylique ($R_f=0,41$) et des traces légères de phosphate trisodique ($R_f=0,00$). Le chauffage peut être supprimé et remplacé par l'utilisation de 25 ml de diméthylformamide comme catalyseur ainsi que le fait AKERFELDT. De cette manière, le phosphate trisodique ne se forme pas. Nous aboutissons alors à une méthode et à des résultats semblables à ceux d'AKERFELDT. La solution précédemment obtenue est additionnée de 150 ml d'alcool pour précipiter les sels de sodium des monothiophosphates mono et diéthyliques. Il est également possible de les précipiter à partir du milieu réactionnel sous forme de sels de calcium.

L'étude spectrale du sel de calcium précipité montre (Fig.33) que l'on obtient bien un produit différent du sel de calcium du monophosphate monoéthylique.

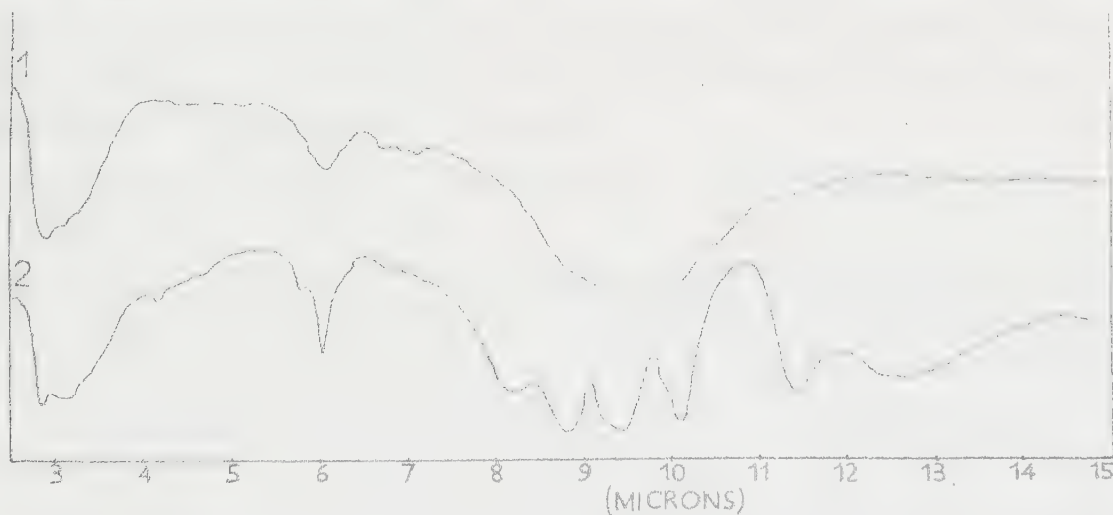


Fig. 33 - Spectre d'absorption infra-rouge des sels de calcium des substances obtenues

- 1- par action de PO_4Na_3 sur l'iodure d'éthyle
- 2- par action de PO_3SNa_3 sur l'iodure d'éthyle

II.3.4.2 A partir des di-, tri- et tétrathiophosphates trisodiques.

La même réaction, effectuée sur les thiophosphates plus soufrés que le monothiophosphate, conduit aux mêmes résultats que précédemment. Il y a, en effet, hydrolyse à froid comme à chaud en monothiophosphate. La chromatographie et l'analyse spectrale donnent des résultats identiques à ceux obtenus par action du monothiophosphate sur l'iodure d'éthyle.

En opérant au bain de glace pour tenter de limiter l'hydrolyse des thiophosphates, la réaction est très incomplète et nous retrouvons en fin de réaction une grande partie des substances de départ.

II.3.5. Action de l'iodure d'éthyle sur les orthothiophosphates d'argent.

La principale difficulté est de préparer les orthothiophosphates d'argent. Il nous a été impossible d'obtenir les di- et trithiophosphates d'argent qui sont très instables. Le tétrathiophosphate d'argent n'est relativement stable que lorsqu'on le maintient à basse température ; il ne nous a donc pas été d'une grande utilité. Le monothiophosphate d'argent est préparé par addition de nitrate d'argent à une solution concentrée de monothiophosphate de sodium maintenue dans un bain de glace. Le précipité obtenu est séché sous vide dans un dessiccateur contenant de l'anhydride phosphorique.

Nous avons tenté de réaliser la réaction suivante :



15 g. de thiophosphate d'argent sont mis en suspension dans 100 ml de benzène. Le ballon contenant le mélange est surmonté d'un réfrigérant ascendant et est chauffé jusqu'à reflux. On ajoute alors 10 ml d'iodure d'éthyle. Le chauffage est maintenu ainsi pendant trois heures. Le mélange est filtré et le benzène extrait sous vide. Le résidu chromatographié contient

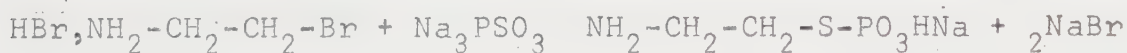
une quantité importante d'ester triéthylique, mais également d'autres composés. Après distillation sous 20 mm de mercure, on recueille à 105°C quelques gouttes d'un produit ayant les caractéristiques (chromatographie et spectre) du monothiophosphate triéthylique. Le rendement est très faible et inférieur à 10%.

La décomposition rapide des autres thiophosphates d'argent en sulfure d'argent rendait toute réaction analogue impossible.

II.3.6. Action du bromhydrate de bromoéthylamine sur les thiophosphates minéraux.

Dans le cadre des réactions entre thiophosphates minéraux et halogénures d'alcoyles, nous avons également pensé reprendre les travaux de AKERFELDT (84) sur les aminothiophosphates et en particulier le S.(2 aminoéthyl)thiophosphate et les étendre à des thiophosphates plus riches en soufre.

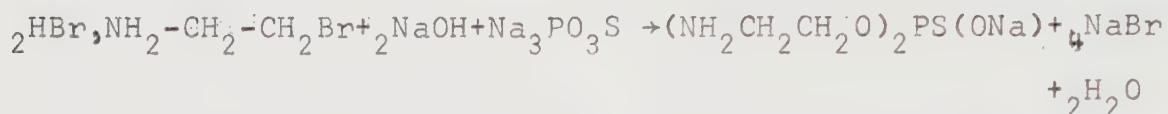
Cet auteur signale avoir préparé le S(2 aminoéthyl) thiophosphate par action du bromhydrate de bromoéthylamine sur le monothiophosphate suivant la réaction :



Un léger excès de bromhydrate de bromoéthylamine est utilisé pour obtenir une réaction totale, et du N.N. diméthylformamide est employé comme catalyseur. Le sel obtenu, qui contient quatre molécules d'eau d'hydratation, est déshydraté par agitation avec du méthanol anhydre.

Nous avons suivi le mode opératoire signalé par l'auteur pour réaliser la même réaction avec les quatre orthothiophosphates. Le monothiophosphate nous a donné d'excellents résultats analogues à ceux d'AKERFELDT. Les di- et trithiophosphates peu solubles dans l'eau et facilement décomposés n'ont rien donné de positif. Quant au tétrathiophosphate, il réagit bien mais malheureusement conduit à un produit qui se liquéfie sous vide.

Nous avons tenté un autre type de réaction en faisant réagir deux molécules de bromhydrate de bromoéthylamine sur une molécule de thiophosphate afin d'obtenir un diester suivant la réaction théorique :



L'opération réalisée d'abord sous azote à froid puis à 40°C en présence de diméthylformamide a donné, avec le mono-thiophosphate, comme avec le tétrathiophosphate, des mélanges de mono et diesters. Le seul enseignement positif tiré de ces essais porte sur des applications possibles en tant qu'agents chélatants de ces sels. En effet, ces substances, bien qu'impures, donnent des sels de nickel roses et des sels de cobalt verts.

II.4. CONCLUSIONS

Notre but est alors de rechercher, pour ces aminothiophosphates, une préparation donnant des produits purs. Nous avons pour cela, ainsi que nous le verrons dans le chapitre suivant, essayé diverses méthodes pour préparer le 0.0.diaminodithyldithiophosphate. Notre choix s'est porté sur ce composé en raison de sa ressemblance avec le diéthylldithiophosphate et en espérant lui trouver des propriétés extractives comme en possède ce dernier.

Il n'est pas nécessaire, après les résultats que nous venons de donner dans ce chapitre sur les thiophosphates, d'insister sur les difficultés rencontrées par tous les auteurs qui ont travaillé sur ce genre de composés. Nous venons également de voir qu'il est peu intéressant de les utiliser pour préparer les esters thiophosphoriques.

C H A P I T R E I I I

*Etude de l'acide O.O.di(2 aminoéthyl) dithiophosphorique
dans les milieux aqueux et non aqueux*

Dans ce troisième chapitre, nous abordons l'étude de l'O.O.2(diaminoéthyl)dithiophosphate ou DAETP. La préparation de ce produit a été mise au point dans nos laboratoires par COURTEMANCHE (85). Ce composé nous a paru intéressant car il possède des groupements NH_2 et SH que l'on retrouve dans un grand nombre d'agents complexants.

En milieu aqueux, notre étude a porté sur les analyses habituelles : chromatographie, analyse spectrale, dosages potentiométriques. Nous avons déterminé les constantes de dissociation par la méthode potentiométrique.

Nous avons ensuite étudié le comportement du DAETP dans les milieux non aqueux et principalement dans l'acide acétique et le diméthylformamide.

Nous verrons enfin quelques aspects des sels métalliques de ce produit dans l'acide acétique et dans l'eau.

III.1. PREPARATION DE L'O,O-DI-(2 AMINOETHYL)DITHIOPHOSPHATE

De nombreux composés de la famille des dialcoyldithiophosphates ont été décrits jusqu'à présent mais les composés contenant une fonction amine sont très rares. On ne trouve d'exemple qu'avec les O,O,S triesters de l'acide dithiophosphorique de formule générale $(RO)_2P(S)SR'$ où le radical R' contient un atome d'azote tertiaire disubstitué.

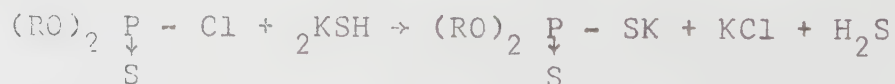
Nous signalerons rapidement les divers modes de préparation des O,O-dialcoyldithiophosphates. On trouve un exposé plus détaillé et très complet de ces préparations dans le livre de MULLER (28) déjà signalé au sujet des esters phosphoriques.

1- Le procédé le plus général consiste à faire réagir le pentasulfure de phosphore sur les alcools en se basant sur la réaction :



Cette réaction a été étudiée par CARIUS dès 1859. Le benzène sert de milieu réactionnel et la réaction, assez exothermique, s'entretient en général d'elle-même. Quelques produits secondaires: dialcoylsulfures, mercaptans et triesters peuvent se former en petites quantités. Jusqu'aux diesters en C_6 , l'ester peut être récupéré par distillation sous pression réduite. Pour les autres esters, il faut passer par l'intermédiaire des sels de plomb, nickel, cobalt ou mercure.

2- Les autres procédés sont plus complexes car il faut passer par l'intermédiaire d'autres dérivés organophosphorés. Par action du sulfure de potassium sur les esters halogénés des acides thiophosphoriques, on obtient facilement les sels de potassium du dialcoyldithiophosphate suivant la réaction :



3- Une troisième méthode également employée consiste à introduire le soufre sur les O.O.diesters de l'acide thiophosphoreux. L'ester thiophosphoreux est engagé dans la réaction sous forme de sel de sodium ou d'ammonium :



D'autres réactions, soit par transestérification, soit à partir de l'ester "trithiométaphosphorique" existent mais sont très peu employées.

III.1.1 Action du pentasulfure de phosphore sur l'éthanolamine.

La réaction directe conduit à un mélange très complexe de produits soufrés. Par chromatographie, nous avons révélé jusqu'à dix composés dans le mélange. Ceci s'explique aisément par toutes les réactions possibles avec les groupements NH_2 et OH qui peuvent conduire à la formation de liaisons $P-O-C$ et $P-N-C$, à des monoesters, des diesters, des triesters et à des esters disymétriques ou même cycliques.

Nous verrons comment COURTEMANCHE (85) est parvenu, en bloquant la fonction amine, à obtenir un excellent produit par cette méthode.

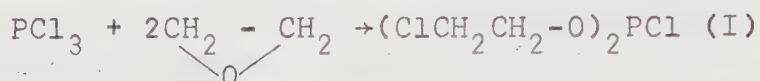
III.1.2 Action du sulfure acide de potassium sur l'O.O.di(2 amino éthylphlorothio)phosphate.

Nous n'avons en réalité pu essayer cette réaction car il nous a été impossible d'obtenir un dérivé monochloré pur. L'action du sulfochlorure de phosphore sur l'éthanolamine, ou sur son dérivé sodé, n'a pas donné un produit pur. La chromatographie révèle la présence de six composés soufrés en plus ou moins grande quantité. Nous pensons que l'explication donnée pour la première méthode de préparation est encore valable ici.

III.1.3 Addition du soufre à l'O.O.di(2 chloroéthyl) chloro-phosphite.

Nous avons envisagé le schéma réactionnel suivant :

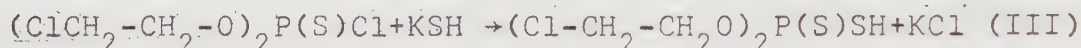
1- Action du trichlorure de phosphore sur l'oxyde d'éthylène.



2- Addition de soufre à ce chlorophosphite (I)



3- Action du sulfure acide de potassium sur ce chloro-thiophosphate (II)



4- Transformation du dérivé chlore (III) en dérivé aminé.

Nous n'avons pas eu à effectuer cette transformation qui aurait certainement posé des problèmes. En effet, l'O.O.di (2 chlorodiamino) dithiophosphate s'est révélé être un mélange complexe de douze composés au minimum. Nous pensions éviter une grande partie des réactions secondaires en remplaçant le groupement aminé par du chlore mais il n'en a rien été.

Nous avons cependant pu travailler sur cet aminothiophosphate grâce aux travaux menés parallèlement aux nôtres par COURTEMANCHE, dans nos laboratoires, et qui ont conduit à un excellent ester par la méthode suivante :

III.1.4 Synthèse de l'O.O.di(2 aminoéthyl) dithiophosphate.

Le schéma de la synthèse est le suivant :

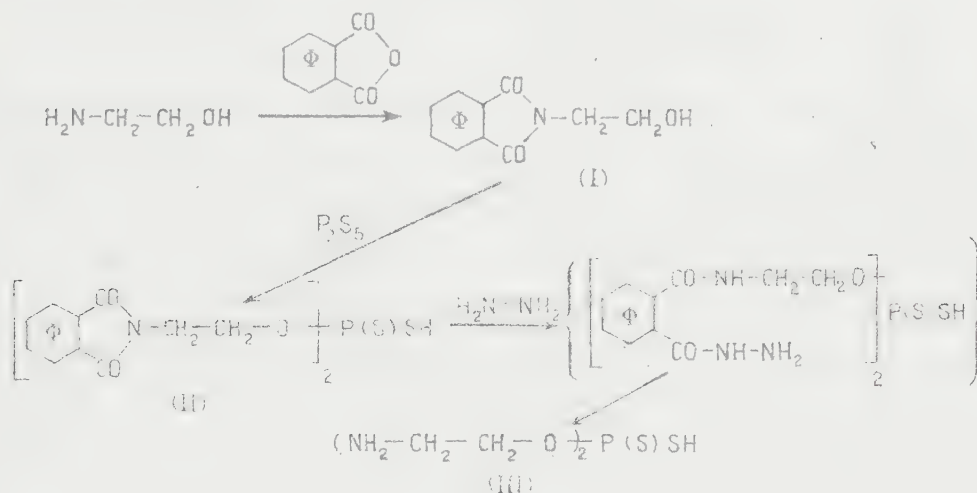
-blocage de la fonction amine de l'éthanolamine par le groupement phtalyle, d'où la formation de l'hydroxyéthylphtalimide (I).

-action du pentasulfure de phosphore sur (I) pour obtenir l'O.O. diphtalimidoéthyl dithiophosphate (II).

-action de l'hydrazine sur (II) qui provoque la scission du groupement phtalyle et la formation de l'O.O.di(2 aminoéthyl) dithio-

phosphate (III).

Nous pouvons résumer ces différentes étapes dans le schéma réactionnel suivant :



1- Formation de l'hydroxyéthylphthalimide.

Par action d'une mole d'anhydride phtalique sur une mole d'éthanolamine au bain de vapeur à 100°C (86) ou en autoclave à 210°C (87), on arrive au même produit qui, après recristallisation dans l'eau, fond à 128°C - 129°C . Le rendement atteint 90%.

2- Obtention de l'O,O,diphtalimidoéthyldithiophosphate (II)

La méthode utilisée est la méthode de HOEGBERG et CASSADAY (88) légèrement modifiée.

58,20 g. (1 mole) de pentasulfure de phosphore sont lentement ajoutés et sous agitation, à 200 g. (4 moles) de (I) dans 600 ml de benzène bouillant. La réaction est vive au début et devient complète après trois heures de chauffage à reflux. Après refroidissement, nous ajoutons un volume double d'éther anhydre pour obtenir (II). Le précipité blanc obtenu fond à 123° - 124°C .

<u>Analyse</u>	Calc.	N% = 5,88
	Tr.	H% = 5,74

3- Préparation de l'O.O.di.(2 aminoéthyl dithiophosphate.

Nous régénérons la fonction amine primaire suivant une méthode utilisée par HIRT et BERCHTOLD (89). L'action de l'hydrazine donne un composé instable qui se scinde en l'amine désirée et en phtalylhydrazide.

Nous mettons 38,1 g. de (II) (0,08 mole) en suspension dans 200 ml de méthanol et nous y ajoutons 24,5 g. d'hydrate d'hydrazine à 98% (0,48 mole). Le mélange s'échauffe, se colore en jaune lorsque tout se dissout. Après dix minutes d'un léger chauffage, le mélange se prend en une masse spongieuse que l'on dissout dans 1,8 litre de méthanol chauffé à reflux. La liqueur est filtrée dans un récipient contenant 25 ml de pipéridine pour empêcher la recristallisation du phtalylhydrazide. Dans la liqueur, mise au réfrigérateur pendant 12 heures, apparaissent de fines aiguilles incolores de l'aminothiophosphate désiré. Ce dithiophosphate est filtré et lavé avec 50 ml de méthanol glacé. Nous obtenons ainsi 10,5 g. d'un produit dont le point de fusion est de 173-174°C.

<u>Analyse</u> de $C_4H_{13}N_2O_2PS_2$ (M=216)	Calc.	% N=12,96	H=6,02
	tr.	% N=13,08	H=6,26
	Calc.	% C=22,22	
	tr.	% C=22,52	

Le rendement, par rapport à l'éthanolamine de départ atteint 45%. Il n'est pas soluble à froid dans la plupart des solvants organiques usuels. Il est très soluble dans l'eau. Il est peu soluble dans l'acide acétique anhydre et très peu soluble dans le diméthylformamide.

III.2 ETUDE EN MILIEU AQUEUX DU DAETP

Nous avons effectué sur ce produit une étude très poussée. L'étude chromatographique sur gel de silice nous donnera des renseignements sur la pureté du produit. Elle sera suivie d'une

étude potentiométrique et spectrale en milieu aqueux, et enfin nous compléterons ce travail par une étude en milieu non aqueux.

III.2.1 Analyse chromatographique.

Elle nous a permis de contrôler la pureté du DAETP et de suivre son comportement dans différents milieux comme l'acide acétique, l'anhydride acétique et le diméthylformamide.

Nous utilisons la chromatographie sur couche mince de gel de silice avec le solvant : alcool butylique tertiaire, acétone, eau, ammoniacque (50-40-10-10) c'est-à-dire le solvant mis au point pour les esters phosphoriques, mais dans des proportions légèrement différentes. Nous avons préféré diminuer légèrement la concentration en acétone, solvant très volatile, afin de pouvoir utiliser plus longtemps le solvant dans de bonnes conditions de saturation. Le groupement thiophosphate est révélé par la méthode habituelle utilisée pour les esters thiophosphoriques, et la fonction amine est découverte par la ninhydrine. Afin de révéler les groupements thiophosphates et aminés dans les mêmes conditions, nous divisons la plaque en deux parties et dans chacune de ces parties, nous disposons les mêmes taches (Fig. 34).

Le DAETP ne donne qu'une seule tache (Aa) phosphorée et soufrée. Le passage de la plaque sous un courant d'hydrogène sulfuré ne signale aucun ester phosphorique supplémentaire. La ninhydrine ne révèle également qu'une seule tache (Ba) à la même hauteur que la précédente. Nous avons bien un seul et unique produit phosphoré, soufré et aminé. Dans certaines opérations, il apparaît, uniquement dans la partie B révélée à la ninhydrine, des traces très légères d'une substance aminée que nous pensons être de la pipéridine retenue par les cristaux. Une recristallisation dans le méthanol élimine cette impureté mais diminue fortement le rendement. La chromatographie du DAETP dans l'acide acétique et le diméthylformamide, solvants dans lesquels nous étudierons son comportement, ne révèle qu'une

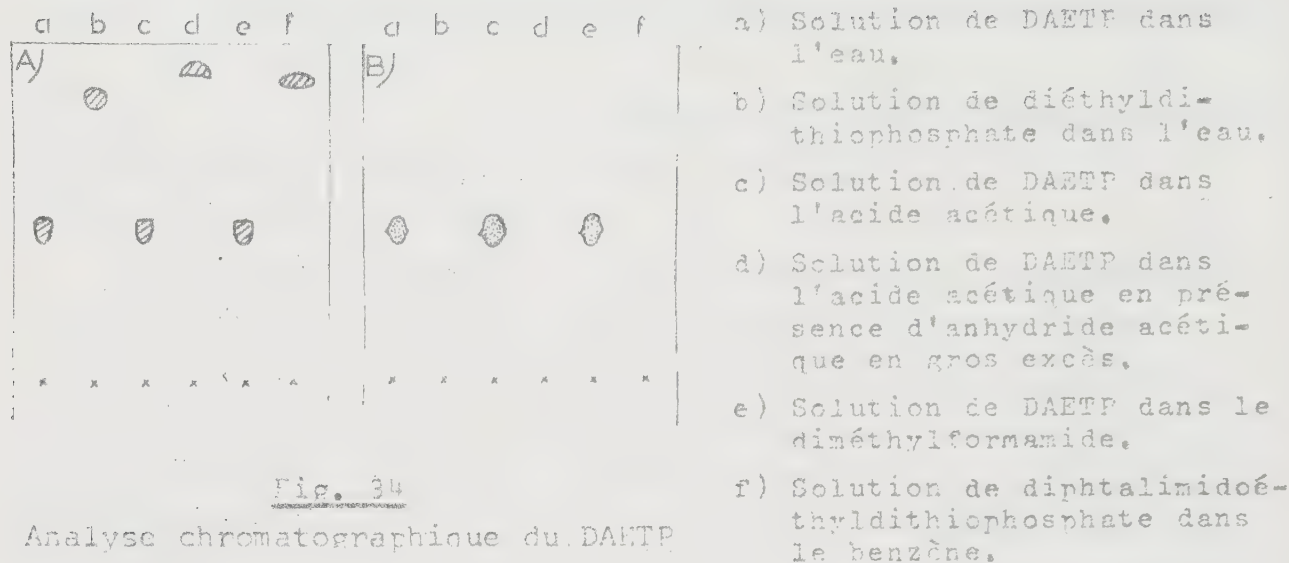


Fig. 34

Analyse chromatographique du DAETP

A/Partie révélée au réactif molybdique.

B/Partie révélée à la ninhydrine.

seule tache à la hauteur de celle obtenue pour la solution aqueuse.

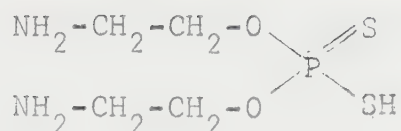
Le but de la chromatographie du DAETP dans l'acide acétique, en présence d'anhydride acétique, est de constater si ce produit était sensible à l'acétylation, il y est en effet très sensible car après vingt quatre heures de contact un nouveau produit s'est formé qui ne contient plus de groupement aminé.

La potentiométrie nous permettra de suivre quantitativement cette acétylation. Cette observation nous a contraint à soigner particulièrement, en milieu acétique, les solutions titrées nécessitant l'utilisation d'anhydride acétique.

III.2.2 Dosages potentiométriques en milieu aqueux du DAETP.

Afin de vérifier la pureté du produit, nous avons pensé doser les groupements aminés par l'acide perchlorique et le groupement SP par la soude.

La formule développée de l'O.O.di(2 aminoéthyl)dithiophosphate est théoriquement la suivante :



Elle présente deux groupements NH_2 qui peuvent être éventuellement dosés par l'acide perchlorique et un groupement SH dosable par la soude.

Les dosages sont suivis potentiométriquement avec le compensateur METROHM E. 388. Les électrodes sont des électrodes TACUSSEL. Le couple d'électrodes : électrode au calomel-électrode de verre est le plus utilisé. Dans les dosages par la soude, on remplace l'électrode de verre ordinaire par une électrode de verre spéciale pour milieux alcalins. Les burettes utilisées sont de 25 ml et 10 ml respectivement sensibles au vingtième et au cinquantième de millilitre.

La solution titrée d'acide perchlorique (N/10) est préparée à partir de l'acide perchlorique Merck pour analyse à 70%. Elle est étalonnée par une solution de soude (N/10) préparée à partir de soude en pastille pour analyses PROLABO. Le phtalate acide de potassium R.P pour analyses est utilisé pour titrer la soude. Nous n'avons pas jugé nécessaire, pour ces dosages, l'utilisation d'un courant d'azote et du thermostat. Le potentiomètre est standardisé avec les tampons de BATES (90). Les différents dosages sont effectués sur des solutions $4 \times 10^{-2} \text{M}$ dans l'eau. Une telle solution possède un pH de 9,25.

III.2.2.1 Dosage par l'acide perchlorique.

Le saut potentiométrique observé lors de ce dosage est très net. Le virage a lieu à un pH voisin de 5,5 et le pH de demi-neutralisation est de 8,55. Mais alors que l'on s'attend à ajouter deux moles d'acide perchlorique, il n'en faut qu'une de cet acide pour neutraliser une mole du DAETP.

III.2.2.2. Dosage par la soude.

Le saut potentiométrique est très faible et le point d'équivalence difficile à déterminer avec précision. Pour cette raison, nous ajoutons la soude goutte à goutte au moyen de la burette de 10 ml, et les lectures sont faites après l'addition. Le pH du point d'équivalence est voisin de 10,80 et celui du point de demi-neutralisation de 9,77. Le saut potentiométrique correspond à la neutralisation d'une mole de DAETP par mole de soude.

En présence d'un excès d'acide perchlorique, le dosage du DAETP, par la soude, donne deux sauts potentiométriques (Figure 35).

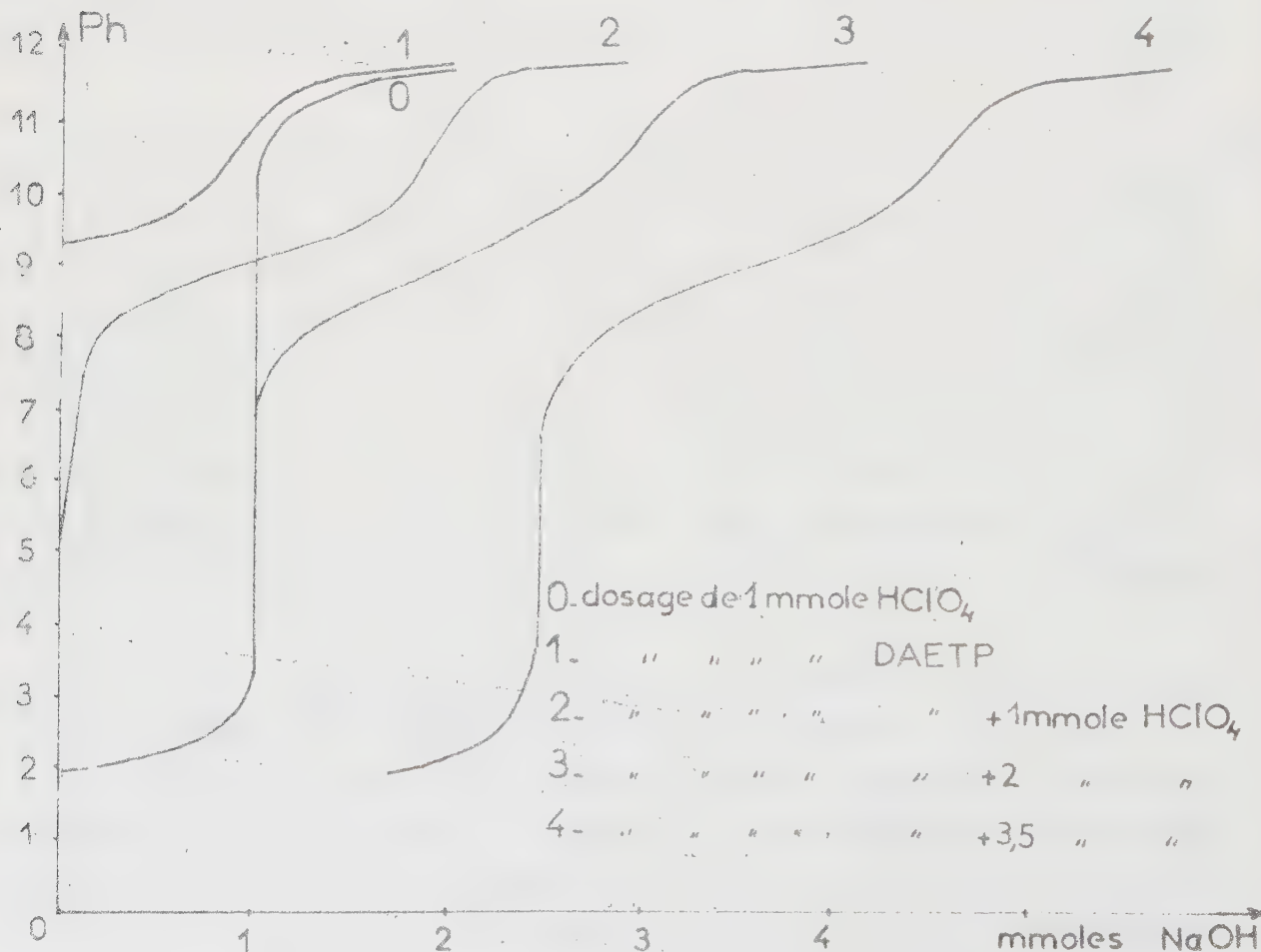


Figure 35

Dosage du DAETP en présence d'acide perchlorique par la soude

Le premier saut, entre les pH 3 et 7, correspond au dosage de l'excès d'acide perchlorique. Le second, à pH voisin de 10,8, correspond à la neutralisation par la soude de deux acidités : l'une existant dans la solution de DAETP pur et l'autre provenant de la fixation d'un proton supplémentaire sur le deuxième groupement NH_2 .

Ces résultats permettent de supposer la présence d'un groupement NH_3^+ dans la molécule de DAETP, groupement résultant de l'existence du produit sous forme de zwitterion avec fixation interne d'un H^+ du groupement (P(S)SH) sur un des deux NH_2 .

III.2.3. Etude spectrale dans l'infra-rouge du DAETP.

Les spectres sont réalisés sur un spectrographe PERKIN-ELMER, modèle 337. Le spectre du DAETP (Fig.36) est obtenu sur le produit en dispersion dans le bromure de potassium.

Nous avons tenté de confirmer, par cette méthode, la présence des groupements NH_2 et NH_3^+ . Les raies correspondant à ces groupements sont en général situées entre 3300 et 2900 cm^{-1} . Nous avons effectivement des raies et des bandes d'absorption dans cette région mais elles sont malheureusement imparfaitement résolues. Nous avons obtenu les spectres du DAETP, de son perchlorate, de son sel de sodium et du DAETP partiellement deutéré (nous n'avons pas pu obtenir une deutération complète). Les résultats que nous obtenons de ces spectres ne sont pas concluants. L'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 2250 cm^{-1} (région des raies des ND_2 et ND_3^+) prouve que la deutération se réalise mais le pouvoir de résolution de l'appareil ne nous permet pas d'identifier ces bandes avec certitude. Les spectres du perchlorate et du sel de sodium sont différents de celui du DAETP dans la région concernée (2900 à 3300 cm^{-1}). Certaines bandes ont disparu et d'autres sont apparues.

Nous ne jugeons pas nécessaire de donner ces différents spectres car nous estimons impossible une conclusion à partir de tels résultats.

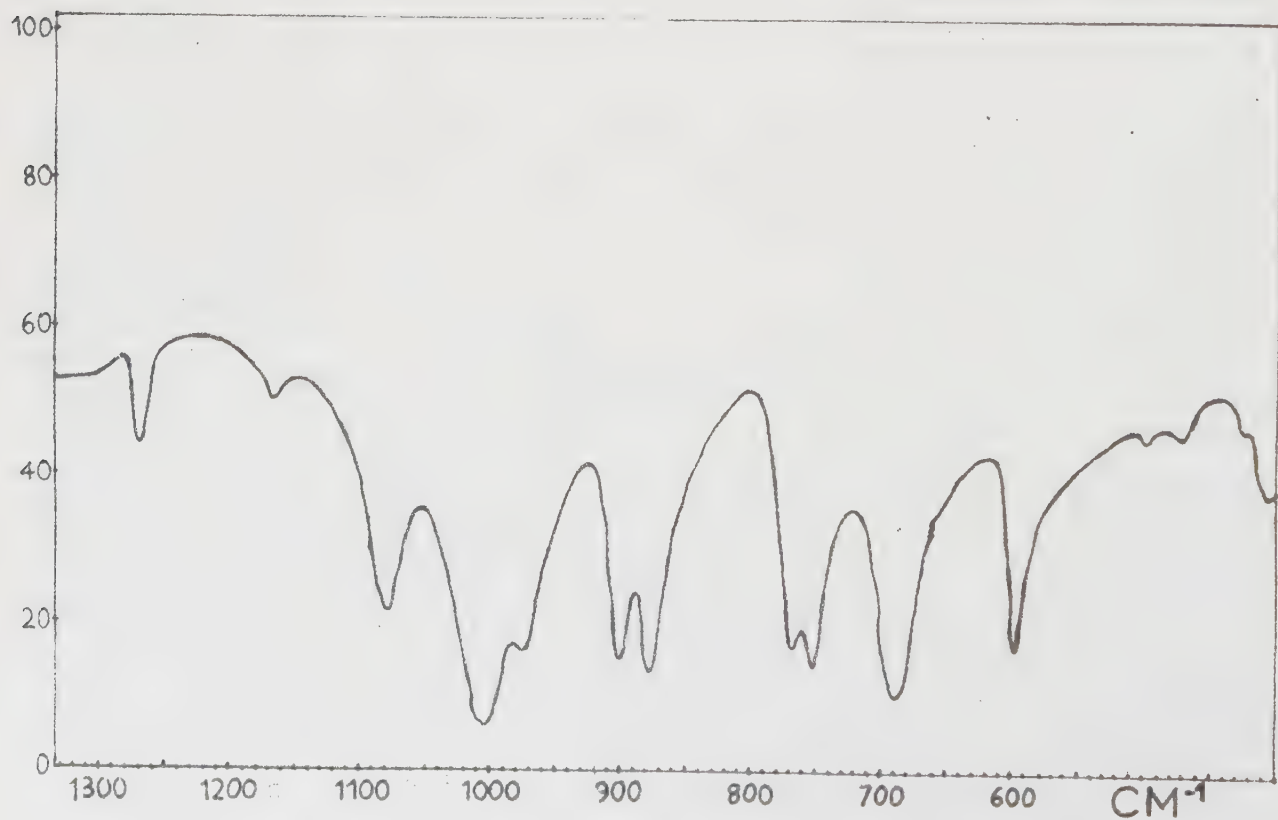


Fig. 36 Spectre d'absorption dans l'infra-rouge du DAETP

Des résultats beaucoup plus probants pourront être obtenus avec un appareil possédant une meilleure résolution, et nous pensons reprendre ultérieurement des recherches dans ces nouvelles conditions.

III.2.4. Détermination des constantes de dissociation.

Le spectre d'absorption dans le visible et l'ultra-violet ne présente qu'un épaulement à 220 mμ. Il présente, en milieu acide, ce même épaulement qui disparaît en milieu alcalin car la soude absorbe dans la même région. Nous avons donc renoncé aux méthodes spectrophotométriques et nous avons utilisé deux méthodes potentiométriques différentes. La première, la méthode de HITCHCOCK et TAYLOR (91) n'est pas d'une grande rigueur dans le cas présent. En effet, nous avons deux ionisations qui se recouvrent et il est préférable, dans ce cas, d'utiliser la méthode de BJERRUM (98). Nous avons utilisé les deux méthodes et les résultats obtenus sont très voisins.

III.2.4.1 Méthode de HITCHCOCK.

Cette méthode a déjà été utilisée dans nos laboratoires par CLECHET (92) et nous n'en reprendrons donc pas la théorie complète. Elle consiste à mettre au point une cellule de mesure permettant l'obtention d'une force électromotrice fonction de l'activité des ions H^+ de la solution. Cette cellule est du type :

Electrode indicatrice $|HX(\gamma_1), NaX(\gamma_2), NaCl(\gamma_3)|$ Electrode de référence

La force électromotrice de cette cellule, sans jonction liquide, exprimée en fonction des activités des protons en solution, peut se mettre sous la forme :

$$\frac{(E-E_0) F}{2,303 RT} + \log \frac{c_{HX}}{c_{X^-}} = pK - \log \frac{c_{HX}}{c_{X^-}} \quad (1)$$

Avec :

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{X^-}}{a_{HX}} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{X^-}}{c_{HX}} \times \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{X^-}}{\gamma_{HX}} \quad (2)$$

et :

$$pH = pK - \log \left(\frac{c_{HX}}{c_{X^-}} \right)$$

c représentant les concentrations molaires, γ les coefficients d'activité relatifs aux molarités, HX l'acide faible envisagé et K sa constante de dissociation thermodynamique. Sur un graphique, on porte la partie gauche de l'équation (1) en fonction de la force ionique ou de sa racine carrée. Une extrapolation à dilution infinie de la courbe ainsi obtenue permet d'obtenir K. La solution tamponnée permet des mesures très précises jusqu'à des forces ioniques faibles.

Le système le plus souvent adopté consiste à utiliser l'électrode à hydrogène comme électrode indicatrice et l'électrode "Ag-AgCl" comme électrode de référence. L'excellence de la méthode en utilisant une telle cellule est illustrée par les résultats obtenus sur l'acide acétique en solution aqueuse par HARNED et EHLERS (93).

Il ne nous a pas été possible d'utiliser ce système dans notre étude. Nos produits donnent, avec les sels d'argent en solution aqueuse, des complexes colorés instables qui rendent "Ag - AgCl" inutilisable. Nous l'avons remplacée par une électrode au calomel munie d'un pont de NaCl. Cependant, nous introduisons ainsi un potentiel parasite provenant de la jonction liquide NaCl saturé-solution étudiée. Ce potentiel de jonction n'est pas calculable et dépend d'un très grand nombre de facteurs que l'on tente de maintenir constants pendant les manipulations. Nous avons préféré remplacer l'électrode de verre par l'électrode à hydrogène, remplacement qui ne change en rien le principe de la méthode de HITCHCOCK ni le principe de la détermination de E°_{pH} .

Nous avons donc utilisé la cellule suivante :

Electrode de verre $|HX_{(c_1)}, NaX_{(c_2)}||NaCl_{sat.}, Hg_2Cl_2, Hg$

Le pH de la solution est donné par la formule de NERNST :

$$pH = \frac{(E - E^{\circ}_{pH})F}{2,303 RT} \quad (3)$$

Dans cette formule, E°_{pH} est le potentiel standard de l'électrode au calomel, compte tenu du potentiel de jonction liquide. Celui-ci est inaccessible au calcul et le seul moyen d'obtenir des résultats acceptables est d'opérer de telle façon qu'il s'élimine dans le calcul du pH par la formule (3). Pour cela, il faut maintenir ce potentiel à une valeur constante pendant les déterminations de E comme pendant les déterminations du potentiel standard d'électrode. C'est ce que l'on réalise dans la méthode d'extrapolation de HITCHCOCK et TAYLOR (91).

III.2.4.1.1 Etalonnage de l'électrode.

Nous utilisons l'acide acétique dont la constante de dissociation est connue avec beaucoup de précision (93, 94).

L'adoption de perchlorate de sodium pour fixer la force ionique des solutions nous impose un pont de NaCl saturé pour l'électrode au calomel.

Nous avons :

$$pH = \frac{E - E^{\circ}_{pH}}{k} \quad (4)$$

où k n'est pas obligatoirement égal à $\frac{2,303 RT}{F}$.

D'après l'équation (1), nous avons :

$$E - E^{\circ} = k \cdot pK - k \log \frac{c_{HX}}{c_{X^-}} - k \log \frac{y_{HX}}{y_{X^-}} \quad (5)$$

(K est ici la constante de dissociation de l'acide acétique).

Nous avons $\log y_{HX} = 0$ et, d'après la théorie de DEBYE-HÜCKEL. :

$$-\log y_{X^-} = A\sqrt{\mu} - B\mu$$

D'où :

$$E' = E - k \cdot pK + k \log \frac{c_{HX}}{c_{X^-}} = E^{\circ} - k A\sqrt{\mu} + k B\mu \quad (6)$$

Les valeurs de c_{X^-} , c_{HX} et μ sont les suivantes :

$$c_{X^-} = c^{\circ}_{OH^-} + c_{H^+}$$

$$c_{HX} = c^{\circ}_{HX} - c^{\circ}_{OH^-} - c_{H^+}$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c z^2 = \frac{1}{2} (c_{X^-} + c_{Na^+} + c_{H^+}) = c_{OH^-}^0 + c_{H^+}$$

Les symboles c^0 et c représentent respectivement les concentrations molaires initiales et les concentrations molaires à l'équilibre ; les grandeurs A,B,K sont ici connues et la détermination de k, pente de l'électrode, se fait à l'aide des tampons de BATES (90).

Sur le graphique, on porte la grandeur E' , définie par l'équation (8), en fonction de la force ionique μ . La droite obtenue a une ordonnée à l'origine qui donne la valeur de E^0_{pH} .

III.2.4.1.2 Détermination des constantes de dissociation thermodynamiques.

Le DAETP possède des pK suffisamment différents pour être calculés séparément.

-Constante de dissociation de NH_3^+ (forme acide)

pK'_1 , le pK apparent de la dissociation se présente sous la forme :

$$pK'_1 = pH + \log \frac{c_{HX}}{c_{X^-}} = pK_1 - \log \frac{y_{HX}}{y_{X^-}} \quad (7)$$

Sachant que :

$$\log y_{HX} = 0 \quad \text{et} \quad \log y_{X^-} = B\mu - A\sqrt{\mu}$$

et ayant :

$$\begin{aligned} c_{X^-} &= c_{OH^-}^0 - c_{OH^-} \\ c_{HX} &= c_{HX}^0 - c_{OH^-}^0 + c_{OH^-} \\ \mu &= c_{OH^-}^0 \end{aligned}$$

D'où :

$$pK'_1 = pH + \log \frac{c_{HX}^0 - c_{OH^-}^0 + c_{OH^-}}{c_{OH^-}^0 - c_{OH^-}} = pK_1 - A\sqrt{\mu} + B\mu \quad (8)$$

-Constante de dissociation de NH_2 (forme basique)

Cette constante correspond à l'équilibre obtenu par la fixation en milieu acide d'un proton sur le groupement NH_2

pK_2 , le pK apparent se présente sous la forme :

$$pK'_2 = pH + \log \frac{c_{H_2X^+}}{c_{HX}} = pK_2 - \log \frac{y_{H_2X^+}}{y_{HX}}$$

Sachant que :

$$\log y_{HX} = 0 \quad \text{et} \quad \log y_{H_2X^+} = B_\mu - A\sqrt{\mu}$$

et ayant :

$$c_{HX} = c_{HX}^0 - c_{H^+}^0 + c_{H^+}$$

$$c_{H_2X^+} = c_{H^+}^0 - c_{H^+}$$

$$\mu = c_{H^+}^0$$

$$pK'_2 = pH + \log \frac{c_{H^+}^0 - c_{H^+}}{c_{HX}^0 - c_{H^+}^0 + c_{H^+}} = pK_2 + A\sqrt{\mu} - B_\mu \quad (9)$$

Dans les deux cas, l'extrapolation à force ionique, nulle des droites obtenues en portant les valeurs de pK' en fonction de $\sqrt{\mu}$, à partir des égalités (8) et (9), fournit les valeurs des pK désirés.

III.2.4.2. Partie expérimentale.

III.2.4.2.1. Réactifs.

L'acide acétique utilisé est du produit Merck 99-100%. Il est d'abord purifié par ébullition pendant 8 heures avec 2% d'anhydride acétique et 1°/oo d'acide sulfurique. Il est ensuite distillé sur colonne.

Les solutions N/10 d'acide perchlorique et de soude sont préparées à partir de produits R.P Prolabo pour analyses. L'eau utilisée pour ces solutions est d'abord désaérée par ébullition puis refroidie sous courant d'azote. Les titres sont fréquemment contrôlés.

La force ionique des solutions est fixée par du perchlorate de sodium FLUKA A.G. "PURISS". Les tampons de BATES sont fraîchement préparés à partir de produits R.P. pour analyses.

III.2.4.2.2. Appareillage.

Nous utilisons un compensateur E.388 METROHM sensible au dixième de millivolt. Il est équipé d'électrodes TACUSSEL : une électrode de verre TCB 10 et une électrode au calomel C 10 munie d'un pont de chlorure de sodium en solution saturée. Les mesures sont faites sous azote dans des cellules thermostatées à $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

III.2.4.2.3 Processus opératoire - Résultats.

Les opérations d'étalonnage (recherche de $E^{\circ}\text{pH}$) et de mesure de pK sont conduites suivant le même processus.

1-Détermination de la pente de l'électrode.

Nous utilisons, pour cette détermination, les tampons de BATES (90). La pente théorique correspondant à $2,30250 \frac{RT}{F}$ est de 0,059155 à 25°C . Nous avons utilisé une électrode dont la pente calculée est constante et égale à 0,05930.

2- Détermination de $E^{\circ}\text{pH}$.

50 ml d'une solution 10^{-2}M en acide acétique, $0,5 \times 10^{-2}\text{M}$ en soude et 0,25 M en perchlorate de sodium sont ajoutés, millilitre par millilitre à la burette, à 50 ml d'une solution 10^{-2}M en acide acétique et $0,5 \times 10^{-2}\text{M}$ en soude.

On porte :

$$E^{\circ}\text{pH} = k \text{ pK} + k' \log \frac{c_{\text{OH}^-}^{\circ} + c_{\text{H}^+}^{\circ}}{c_{\text{HCH}_3\text{COO}^-}^{\circ} c_{\text{OH}^-}^{\circ} - c_{\text{H}^+}^{\circ}}$$

en fonction de μ . Pour les calculs, on prend $A=0,5108$ à 25°C . La zone d'extrapolation des pK apparents est limitée aux valeurs de μ comprises entre 2×10^{-2} et $1,25 \times 10^{-1}$. La valeur de $E^{\circ}\text{pH}$ ainsi déterminée est de -0,4068 volts (valeur variant de $\pm 4\text{mV}$ suivant les jours).

3- Détermination de la constante de dissociation: pK .

Les conditions opératoires sont exactement les mêmes que précédemment mais en remplaçant l'acide acétique par l'0.0.di (2 aminoéthyl)dithiophosphate. Sur le graphique (Fig. 37), nous

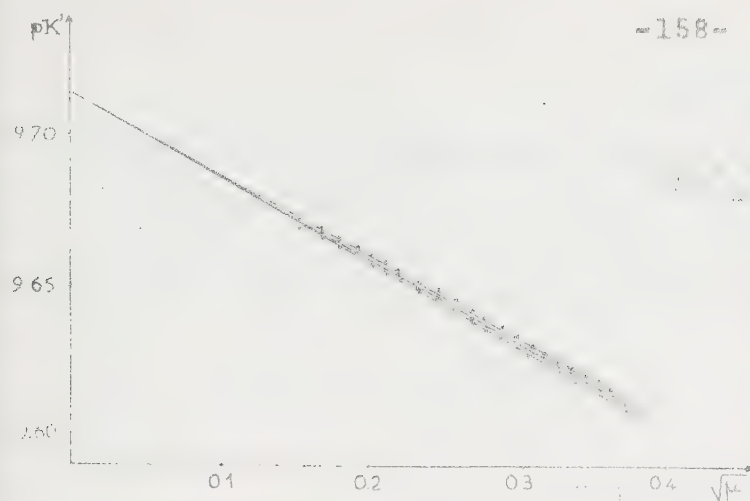
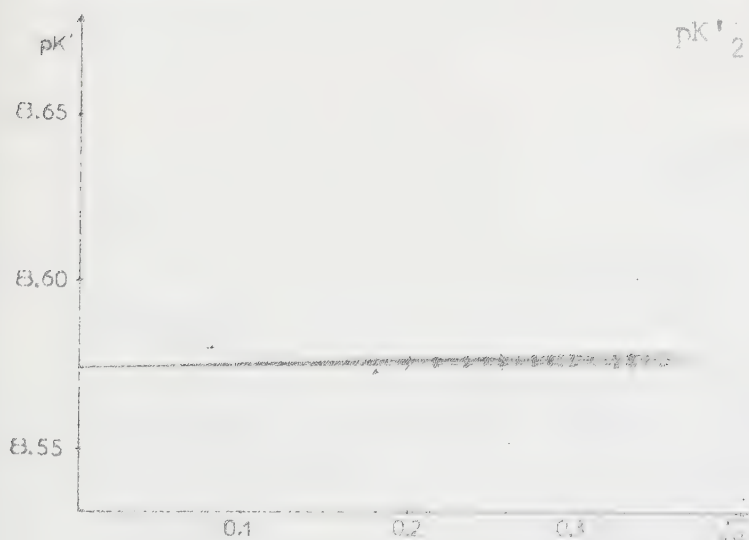


Figure 37

Les courbes correspondant à trois essais convergent vers un même point. Les essais diffèrent uniquement par le fait que la concentration en DAETP n'est pas rigoureusement égale à $10^{-2}M$ à chaque essai. Nous trouvons un $pK(NH_3^+)$ de 9,71.

4- Détermination de la constante de dissociation, pK_2

La même opération que la précédente est renouvelée en remplaçant la soude par l'acide perchlorique. Sur le graphique, nous portons :

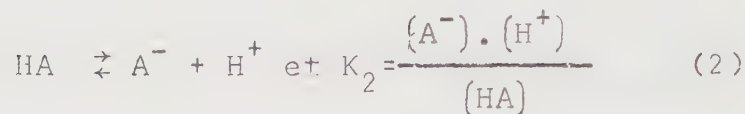
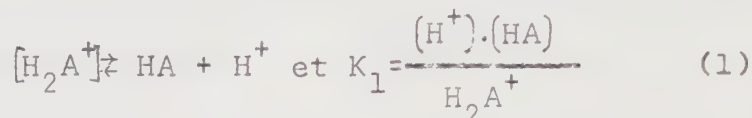


$$pK'_2 = \frac{E^{DAETP} - E}{k} - \log \frac{c^{DAETP} - c^{H^+}}{c^{H^+} - c^{H^+}}$$

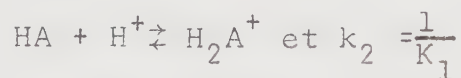
en fonction de $\sqrt{\mu}$ et nous extrapolons à zéro. Les droites obtenues convergent au même point (Fig.38) pour donner un $pK(NH_2) = 8,57$.

III.2.4.3 Méthode de BJERRUM (138).

Nous sommes dans le cas où deux ionisations se recouvrent. Appelons HA la forme sous laquelle se trouve le DAETP. En présence d'un excès d'acide perchlorique, il se trouve sous la forme H_2A^+ . Ce diacide se dissocie suivant les équilibres :



On peut considérer H_2A^+ et HA comme des complexes formés entre H^+ et A^- où H serait le coordinaat et A le groupement central :



Dans le cas présent, la solution de diacide est obtenue en mettant en solution le DAETP de concentration totale A_T dans de l'acide perchlorique de concentration E telle que $E > A_T$.

La concentration totale en ions H^+ dissociables est :

$$H = A_T + E$$

Au cours de la neutralisation de cette solution par la soude, cette concentration devient :

$$H' = A_T + E - (Na^+)$$

Si (H^+) est la concentration en ions hydrogène libres, concentration donnée par la valeur du pH de la solution et si $[OH^-]$ est la concentration en ions hydroxydes correspondant, on a :

$$(H^+) \times (OH^-) = K_e$$

et le nombre moyen de formation est alors :

$$\bar{n} = \frac{A_T + E - (Na^+) - (H^+) + (OH^-)}{A_T}$$

On trace ensuite la courbe de formation $\bar{n}=f(\text{pH})$ et on en déduit les valeurs des constantes d'ionisation. Pour obtenir ces constantes, à partir de la courbe de formation, BJERRUM introduit le "facteur de répartition x ", défini dans le cas présent de deux constantes, par : $\frac{k_1}{k_2} = 4x^2$.

On peut ainsi exprimer k_1 et k_2 en fonction d'une constante moyenne k telle que :

$$k_1 = 2 kx$$

$$k_2 = \frac{1}{2x} k$$

La valeur de la constante moyenne est donnée par la valeur du pH au point milieu de la courbe (pour $\bar{n}=1$) :

$$k = -\log (H^+)_{\bar{n}=1}$$

La valeur de x est donnée par la valeur de la pente de la courbe (Δ) au point milieu, et cette valeur, dans le cas présent, est : $x = \frac{1-\Delta}{\Delta}$.

Mode opératoire.

Nous avons neutralisé 10 ml de solution $10^{-2}M$ de DAETP en présence de 2 ml d'acide perchlorique ($10^{-1}M$) et 50 ml de perchlorate de sodium ($10^{-1}M$) par de la soude ($10^{-1}M$).

L'appareillage utilisé est le même que celui dont nous nous sommes servi pour la méthode de HITCHCOK. Une meilleure précision est obtenue lors de l'addition de la soude en opérant goutte par goutte et en effectuant les lectures après chaque addition.

Nous avons déterminé la pente de l'électrode de verre comme dans la méthode précédente. Afin d'obtenir des valeurs plus exactes de la concentration en (OH^-) dans les régions de pH supérieurs à 9, nous avons construit une courbe d'étalonnage. Pour cela, nous avons relevé les potentiels obtenus en additionnant de la soude (N/10) à 50 ml de perchlorate de sodium N/10 et 12 ml d'eau afin d'être dans les conditions du dosage. La

Na ⁺	pH	$\bar{n}$
1,2x10 ⁻⁵ mole	8,018	1,741
1,32	8,373	1,619
1,46	8,603	1,484
1,59	8,792	1,356
1,72	8,941	1,228
1,85	9,079	1,102
1,97	9,203	0,985
2,10	9,316	0,871
2,23	9,422	0,731
2,37	9,562	0,606
2,50	9,658	0,486
2,63	9,814	0,375
2,76	9,935	0,271
2,89	10,08	0,180
3,01	10,167	0,108

Tableau XII

Ces valeurs ont été affinées suivant le programme belge de DEELSTRAT(139) basées sur la méthode des moindres carrés appliquée aux constantes de complexes calculées suivant la méthode de BJERRUM. Les calculs ont été faits au Centre de Calcul de Lyon sur machine I.B.M 1620 (en langage FORTRAN). Les nouvelles valeurs obtenues sont les suivantes :

$$pK_1 = 8,70$$

$$pK_2 = 9,59$$

Nous pouvons comparer l'ordre de grandeur de ces résultats et de ceux obtenus par la méthode de HITCHCOCK. Les mesures, dans la méthode de BJERRUM, ont été faites à force ionique constante, très voisine de 10⁻¹. En tenant compte des activités, il est possible de relier les constantes obtenues à force ionique nulle à celles obtenues par la méthode de BJERRUM.

$$pK_1^0 = pK_1 + \log y_{H_2A^+}$$

$$pK_2^0 = pK_2 - \log y_{A^-}$$

$y_{H_2A^+}$ et y_{A^-} sont les facteurs d'activité des espèces ionisées

Le k moyen correspondant à $\bar{n} = 1$ et pH = 9,18 est :

$$k = \frac{1}{(H^+) \bar{n}=1} = 1,51 \times 10^9$$

$$\Delta = + 0,4343 \times \frac{0,231}{0,237} = 0,423$$

$$x = \frac{1-\Delta}{\Delta} = 1,36$$

$$K_1 = \frac{1}{k_2} = \frac{2x}{k} = 1,80 \times 10^{-9} \text{ et } pK_1 = 8,74$$

$$K_2 = \frac{1}{k_1} = \frac{1}{2kx} = 0,243 \times 10^{-9} \text{ et } pK_2 = 9,61$$

et peuvent être obtenues approximativement à partir de l'équation de DEBYE :

$$-\log y = 0,505 \sqrt{\mu}$$

On obtient ainsi respectivement $pK_1^O = 8,55$ et $pK_2^O = 9,75$. Ces valeurs sont très voisines de celles obtenues par la méthode de HITCHCOCK :

$$pK_{(NH_2)} = 8,57 \text{ et } pK_{(NH_3^+)} = 9,71$$

III.3. ETUDE EN MILIEU NON AQUEUX DU DAETP

Il existe de nombreux articles (95, 96, 97, 98) et ouvrages (99, 100) sur les dosages acide et basique dans les milieux non aqueux. Nous ne donnerons, au cours de cet exposé, qu'un aperçu des possibilités offertes par ces milieux.

L'influence du solvant est très importante car le choix judicieux de ce dernier permet d'agir sur les polarités des composés dissous en renforçant par exemple leur acidité ou leur basicité. Le mécanisme d'action du solvant est complexe et on peut distinguer plusieurs effets : effets de dissolution diélectrique, prototropique. En pratique, on n'observe que la résultante de ces effets. Parmi ceux-ci, l'effet prototropique est le plus important car il résulte de l'aptitude du solvant à fixer ou à céder un proton, c'est-à-dire sur son caractère d'acidité ou de basicité intrinsèque. Les solvants peuvent être catalogués en deux catégories : les solvants amphiprotiques et les solvants aprotiques.

Les solvants amphiprotiques sont aptes à céder un proton par ionisation ou à le capter. Les plus usuels sont l'eau, les acides et les alcools.

L'influence de tels solvants peut se schématiser ainsi : un solvant acide affaiblit les acides en exaltant les bases,

et un solvant basique affaiblit les bases en exaltant les acides. Par exemple, dans l'acide acétique, HCl est un acide faible tandis que NH_3 y est une base forte. Ainsi, dans ces solvants, des acides ou des bases faibles deviennent forts et sont titrés comme tels. Il faut cependant choisir, comme acide titrant ou base titrante, des acides ou des bases forts dans le solvant utilisé.

Les solvants aprotiques sont des molécules apolaires organiques. Les plus usuels sont le benzène, le chloroforme, l'éther et le dioxanne. La plupart de ces solvants ne sont ni solvatants ni ionisables. Les acides et les bases y demeurent à l'état de molécules et présentent seulement leur acidité ou leur basicité intrinsèque. Au sein de tels solvants, la neutralisation se traduit par le transfert direct de proton de la molécule d'acide à la molécule de base. Cependant leur pouvoir dissolvant est mauvais et on les utilise principalement en association avec les solvants amphiprotiques pour les dosages différentiels.

L'inconvénient des solvants amphiprotiques est de niveler la force des acides ou des bases dans le cas de dosages différentiels de mélanges. L'addition de solvant aprotique permet de différencier les polarités des constituants d'un mélange. Par exemple, la butylamine et la pyridine, deux bases faibles, sont dosées comme bases fortes dans l'acide acétique mais leurs forces sont nivelées et il est impossible de les doser séparément dans un mélange des deux. L'addition d'acétonitrile permet la différenciation des polarités : la butylamine reste forte et la pyridine redevient faible.

Le choix du solvant, du point de vue purement analytique, est souvent soumis à tâtonnements. Tantôt l'une des propriétés précédemment citées, tantôt l'autre, est prise en considération. Cependant, interviennent de nombreux autres facteurs dans le choix du solvant. Les solvants doivent pouvoir être obtenus avec un très bon degré de pureté : les acides et les bases

doivent être stables dans celui-ci. Le solvant ne doit pas entrer en réaction avec les espèces dissoutes ou formées pendant le dosage. Les sels formés en cours de réaction doivent y être de préférence solubles ou alors le précipité doit bien se rassembler pour ne pas contaminer les électrodes. Interviennent enfin des conditions physiologiques (toxicité par exemple) et des conditions économiques.

III.3.1 Examination des techniques utilisées en milieu non aqueux.

Nous allons donner une description détaillée des différentes techniques de dosage en milieu non aqueux. L'O.0.2(diaminoéthyl)dithiophosphate présente des fonctions acide et basique et nous avons pu ainsi nous familiariser avec les dosages des deux polarités.

III.3.1.1 Dosage des bases.

L'acide acétique est le solvant le plus utilisé pour doser les bases en milieu anhydre. Pour les dosages courants, il est possible d'utiliser de l'acide acétique pur et cristallisable du commerce (soit de l'acide Acros ou Merck à 99-100%, soit de l'acide acétique R.P. Probabo pour analyses). Mais, lors de la détermination de constantes, ou lors de l'étude des équilibres acide-base dans ce solvant, il est préférable de lui faire subir une distillation sur colonne après l'avoir fait bouillir huit heures à reflux avec 2% d'anhydride acétique et 1°/00 d'acide sulfurique. Nous faisons remarquer que la présence d'eau dans le solvant ne joue que sur le potentiel lu et la hauteur du saut potentiométrique, mais en aucune façon sur le résultat du dosage potentiométrique. Nous verrons, dans nos applications, l'influence de l'eau dans l'acide acétique sur les dosages avec colorants.

L'acide acétique est également un excellent solvant des composés organiques. Une étude théorique importante des réactions acide-base dans ce milieu a été réalisée par HALL et CONANT (101, 102), par KOLTHOFF et BRUCKENSTEIN (103) puis par TREMILLON (104).

Le domaine d'utilisation de cet acide acétique est très vaste et ses applications nombreuses (96).

-Solution titrante,

Il convient, pour doser les bases, de choisir un acide titrant qui soit un acide fort dans l'acide acétique. Celui qui, jusqu'à maintenant, a le mieux répondu à cette condition est l'acide perchlorique.

-Préparation d'une solution d'acide perchlorique environ décimale,

On utilise, pour préparer la solution titrante, la solution aqueuse d'acide perchlorique Merck environ 70% ($d=1,67$) ; l'eau apportée par cette solution est décomposée par de l'anhydride acétique.

Une remarque particulière à notre cas s'impose ici. Nous avons observé une grande sensibilité du DAETP à l'acétylation par l'anhydride acétique. Nous avons donc été contraint, ainsi que nous l'avons déjà signalé, à additionner la quantité rigoureusement exacte d'anhydride acétique pour décomposer l'eau introduite avec l'acide perchlorique. Si de nombreux auteurs introduisent un excès d'anhydride acétique, nous préférons, pour les dosages courants, un excès d'eau plutôt qu'un excès d'anhydride. Nous avons, en conséquence, dosé exactement par de la soude aqueuse titrée la solution d' HClO_4 à 70% utilisée, afin d'en connaître exactement le pourcentage en eau.

Dans un ballon jaugé d'un litre, on introduit 900 ml d'acide acétique. On y ajoute lentement une quantité connue, de l'ordre de 14,30 g., d'acide perchlorique, puis la quantité rigoureusement calculée, en fonction de l'eau introduite, d'anhydride acétique R.P. pour analyses. On laisse refroidir et reposer pendant 48 heures en agitant le flacon de temps en temps afin que l'eau soit totalement éliminée. On complète ensuite à un litre et on détermine le titre de la solution.

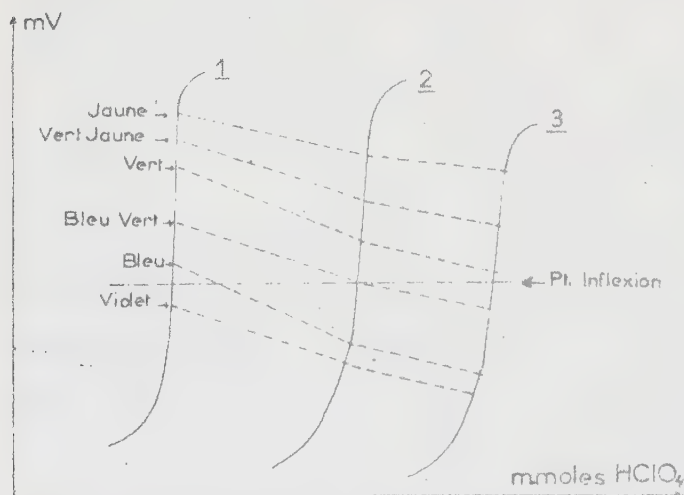
-Standardisation de la solution d'acide perchlorique.

Les étalons sont ceux utilisés en acidimétrie courante en milieu aqueux : phthalate acide de potassium et carbonate de sodium. Ces composés ne sont pas d'une grande solubilité dans l'acide acétique et il peut être nécessaire de tiédir légèrement pour faciliter la dissolution.

-Indicateurs colorés.

Il existe un grand nombre d'indicateurs colorés parmi lesquels les plus utilisés sont le violet de méthyle, l' α naphthol-benzéine et le cristal violet en solutions à 1% dans l'acide acétique. De nombreuses études théoriques des indicateurs dans l'acide acétique annexe ont été effectuées par HALL et COUNT (101), HIGUCHI, TELLER et ZEH (107) et de nombreux autres auteurs (105, 106).

Nous avons personnellement utilisé le cristal violet dont la couleur en milieu acide est verte et en milieu basique violette. Cependant, l'inconvénient de tels colorants est que le changement de couleur n'est pas brusque au point d'inflexion. Le changement de couleur est légèrement différent ainsi que nous le



voyons sur la figure 40 suivant les bases titrées. Nous avons étalonné le colorant par un dosage potentiométrique, mais nous avons cependant toujours suivi les dosages par potentiométrie. Il faut être très méfiant vis à vis de l'usage des colorants comme indicateurs de virage. La moindre trace d'eau fausse le dosage.

Fig. 40 - Dosages de bases en présence de "cristal-violet"

- 1 - Phthalate acide de potassium.
- 2 - DAETP.
- 3 - Carbonate de sodium.

Nous avons fait plusieurs expériences qui nous ont rendu prudent sur leur utilisation. En effet, si lors du dosage, par exemple de l'acétate de sodium par l'acide perchlorique, le point d'équivalence correspond au passage du colorant du bleu au bleu-vert, le dosage inverse ne donne pas, au point d'équivalence, un changement de couleur du bleu-vert au bleu mais du vert au bleu-vert, ce qui entraîne une différence de l'ordre de 2% entre les deux dosages.

-Méthodes électrochimiques.

La potentiométrie est la méthode la plus facilement utilisable. Il est nécessaire de posséder un couple d'électrodes appropriées. Le plus couramment utilisé est le couple d'électrodes : électrode en verre - électrode au calomel. Une solution de chlorure de lithium dans l'acide acétique (solution saturée ou 1M, ou 0,02M de ce sel selon les auteurs) est utilisée comme liquide de jonction. Certains auteurs, comme FRITZ (108) et GLENN (109), préfèrent l'électrode argent-chlorure d'argent comme électrode de référence. L'électrode au chloranil est aussi très utilisée et nous l'avons nous-même employée pour la détermination du pK du DAETP dans l'acide acétique.

D'autres méthodes existent, comme la conductimétrie (110) et la polarographie (111). Ces méthodes suppriment parfois les inconvénients rencontrés en potentiométrie avec la contamination des électrodes.

-Dosages par retour.

Ils sont très utiles pour doser des espèces peu solubles dans l'acide acétique mais dont le perchlorate est soluble. La substance à doser est dissoute dans un excès connu d'acide perchlorique titré. Cet excès est dosé à l'aide d'une solution titrée de base forte dans l'acide acétique anhydre. Parmi les bases possibles : guanidine, éthylènediamine et acétate de sodium, nous avons utilisé cette dernière.

Pour préparer une solution N/10 d'acétate de sodium, on pèse environ 8,2 g. d'acétate de sodium anhydre Merck que l'on a laissé auparavant pendant 12 heures à l'étuve à 110°C. La dissolution de ces 8,2 g. dans un litre d'acide acétique est facilitée par une forte agitation. La solution est ensuite dosée par une solution d'acide perchlorique de titre connu. Les titres sont à vérifier fréquemment même si les solutions sont conservées en flacon bouché.

-Applications.

Une revue générale portant sur ces diverses applications a été mise au point par RIDDICK (96). En résumé, on peut dire que toutes les espèces organiques possédant un atome d'azote basique sont directement titrables. (les amines, les bases hétérocycliques, les alcaloïdes etc...). De nombreux sels de ces bases sont également titrables par le même procédé (acétates, propionates, benzoates etc...). Dans ces trois cas particuliers, il est cependant nécessaire d'utiliser des méthodes indirectes :

a) Cas où la substance possède des polarités acide et basique opposées.

C'est le cas des chlorhydrates et des sulfates de bases organiques. Le dosage direct est entaché d'une erreur par défaut. Les chlorhydrates et sulfates sont transformés en acétates par addition dans l'acide acétique anhydre d'un excès de solution d'acétate mercurique en solution à 6% dans le même solvant (112). L'acide chlorhydrique qui faussait le dosage passe à l'état de chlorure mercurique très peu ionisé et l'acétate est dosé par la méthode habituelle.

b) Cas des espèces de même polarité.

Nous avons déjà parlé de l'influence des solvants aprotiques sur le dosage de mélanges d'espèces de même polarité. Le dioxanne est le plus utilisé des solvants aprotiques pour ces dosages différentiels (113). On utilise comme titrant l'acide perchlorique, soit dans le dioxanne, soit dans l'acide acétique.

c) Cas des bases très faibles.

Les bases trop faibles pour être dosées dans l'acide acétique le sont dans des solvants aprotiques ou peu protiques. L'acétonitrile (114) est le plus utilisé de ces solvants avec l'anhydride acétique (115). Nous avons signalé ces trois cas car nous les rencontrons dans notre étude du DAETP en milieu acétique.

III.3.1.2 Dosage des acides.

Les solvants basiques utilisés dans le dosage des acides sont nombreux. Parmi les plus utilisés, on trouve, du moins basique au plus basique : le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le diméthylformamide, la butylamine, la pyridine, l'éthylène-diamine. On les appelle des solvants amphiprotolytiques.

Comme pour les dosages de mélanges, l'effet nivelant de ces solvants peut être annulé par l'addition de solvants aprotiques du type benzène, acétone, butanone. Le méthanol et l'éthanol sont uniquement utilisés comme solvants pour le dosage des acides carboxyliques. L'utilisation de ces solvants basiques a fait l'objet de nombreux articles dans la littérature (116, 117, 118, 124).

-Solutions titrantes.

Les hydroxydes alcalins sont insolubles dans le diméthylformamide, la pyridine, la butylamine ou l'éthylène diamine. De nombreux auteurs ont, de ce fait, évité l'utilisation de tels hydroxydes. Les bases fortes les plus souvent utilisées sont le méthoxyde de sodium et l'hydroxyde de tétrabutylammonium (121, 123) en solutions alcooliques. L'inconvénient de ces deux bases réside non seulement dans leur préparation difficile et longue mais aussi dans leur faible stabilité.

Nous avons également utilisé des solutions de potasse dans l'isopropanol fraîchement distillé. Cette solution titrante est principalement utilisée pour les dosages dans le diméthylformamide.

-Dosages dans le diméthylformamide (DMF).

(119, 120, 121, 122, 123)

La butylamine et l'éthylène diamine sont des bases très fortes et ont pour effet de niveler la force des acides dosés. Le diméthylformamide permet des dosages différentiels et se trouve dans le commerce à un degré de pureté suffisant pour éviter une purification difficile (120). Une étude théorique de la force des acides dans ce solvant a été faite par KIRMANN et DUBOIS (125) et par DEAL et WYLD (126). Il est suffisamment basique pour permettre le dosage des phénols. Un grand nombre d'acides faibles (acides carboxyliques, phénols substitués ou non etc...) sont dosés dans le diméthylformamide.

La solution titrante la plus utilisée est la potasse en milieu alcoolique. Les solutions sont préparées par dissolution de la quantité désirée de potasse en pastilles pour analyses dans de l'isopropanol fraîchement distillé. La solution est standardisée par l'acide benzoïque R.P. pour analyses que l'on dissout dans le D.M.F. ou dans l'isopropanol.

Les indicateurs colorés les plus utilisés dans le diméthylformamide sont le bleu de thymol, l'azoviolet et l'O.nitro-aniline. Le premier convient pour le dosage des acides forts, le second pour celui des acides faibles et le troisième pour les acides très faibles. Il est recommandé de suivre les dosages potentiométriques à l'aide de ces indicateurs car la variation du potentiel au point d'équivalence est très lente. De plus, il est difficile d'obtenir des potentiels très reproductibles. Le couple d'électrodes le plus utilisé est le couple verre-calomel avec des liquides de remplissage particuliers (116, 126, 127).

Nous allons voir, dans l'étude du DAETP en milieu anhydre, les applications sur le même composé du dosage des bases en milieu acétique et du dosage des acides dans le diméthylformamide. Nous donnerons au cours de cette étude les détails opératoires relatifs à ces dosages.

III.3.2. Application à l'O.O.2. (diaminoéthyl)dithiophosphate.

Nous avons appliqué au DAETP les différents dosages que nous venons de décrire. Dans l'acide acétique, nous avons dosé le groupement basique et dans le diméthylformamide le groupement acide. Le principe des dosages en milieu anhydre est le même que celui utilisé en milieu aqueux. Il est cependant nécessaire d'avoir à sa disposition un montage permettant de travailler à l'abri des traces d'humidité et même, dans le cas du DMF, à l'abri du gaz carbonique de l'air.

III.3.2.1 Appareillage.

Sur la figure 41, nous avons donné le schéma d'un ensemble qui nous a donné entière satisfaction pour toute notre étude en milieu anhydre. Il est utilisable avec n'importe quel titrant ; il suffit pour cela de changer le flacon (T) contenant le titrant, et de rincer avec le nouveau titrant l'ensemble du montage.

La cellule (C) est entourée d'une enveloppe où circule de l'eau (e) maintenue à la température voulue par un ultrathermostat LAUDA. Cette cellule est à couvercle rodé et possède cinq entrées. Deux de celles-ci sont réservées au couple d'électrodes utilisé (E_c et E_v), une à l'addition du titrant, la quatrième à l'arrivée d'azote. Quant à la cinquième ouverture, elle permet l'introduction des réactifs (S) et le contrôle de la température à l'intérieur de la cellule.

La burette (B) est une burette de 10 ml, précise au cinquantième de millilitre. Nous l'avons montée en burette automatique car le remplissage direct est impossible.

La protection contre l'humidité est assurée par un piège (P) à anhydride phosphorique ou autre desséchant et un flacon absorbeur (F). Ce dernier peut contenir de la solution du titrant ou, dans le cas des dosages dans l'acide acétique, de l'anhydride acétique. Tous les assemblages sont en verre et les bouchons rodés. Nous avons évité toute présence de caoutchouc ou de liège.

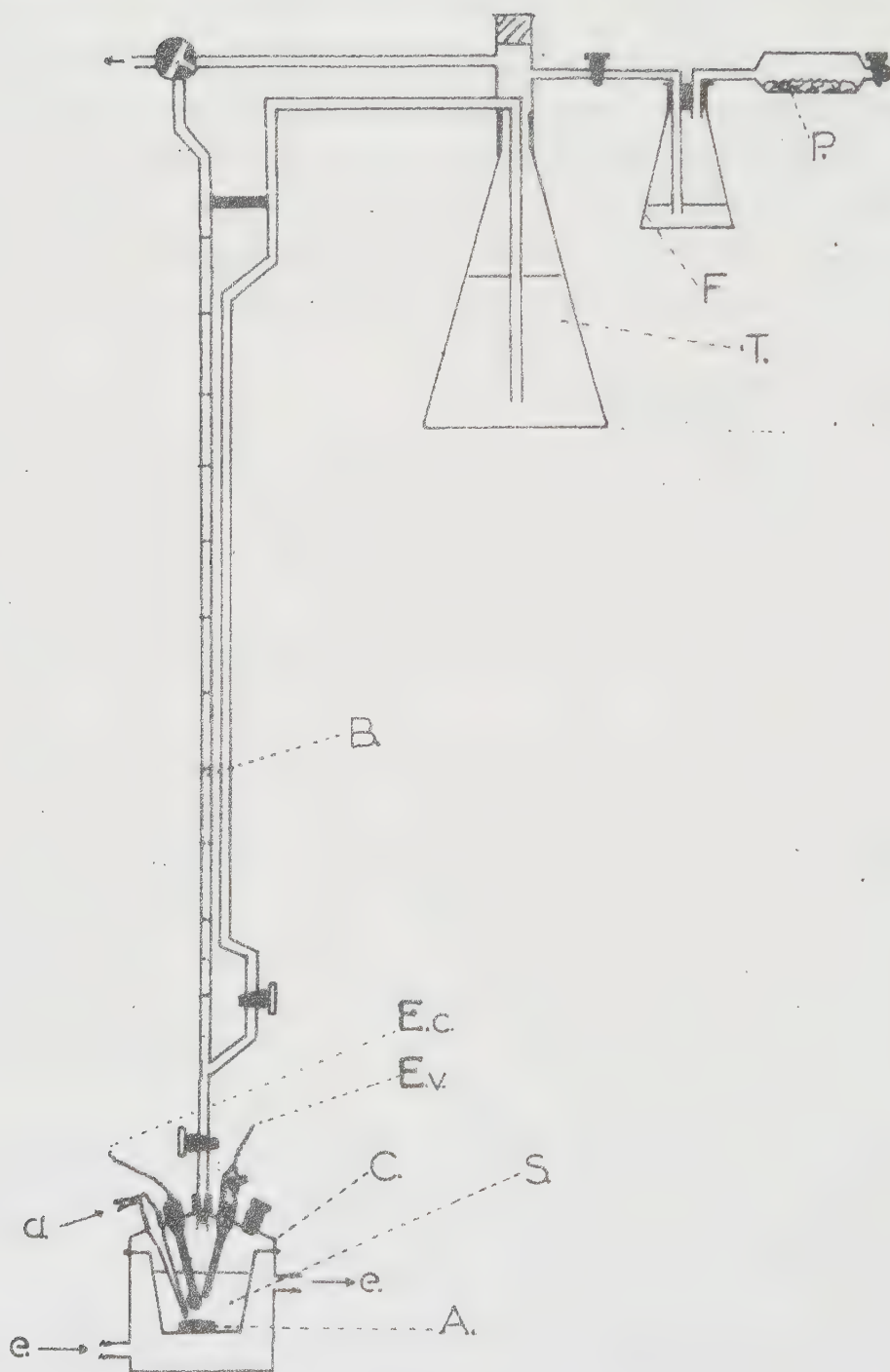


Figure 41.

Les électrodes sont reliées à un potentiomètre. Le choix du potentiomètre est fonction de son impédance. En effet, si les solutions aqueuses possèdent des résistances relativement basses et contribuent très peu à la résistance de la cellule, les systèmes non aqueux sont au contraire peu conducteurs et la résistance totale de la cellule est très importante. Les pH-mètres utilisés en milieu aqueux possèdent des résistances de l'ordre de 10^7 ohms. Avec de tels appareils, on observe, en milieu anhydre, des sauts de potentiels très faibles, de l'ordre de 25 mV. Pour des impédances de 10^8 , 10^9 et 10^{12} à 10^{14} ohms, on obtient des sauts potentiométriques respectivement de 185, 465 et 540 mV. Nous avons travaillé personnellement avec le compensateur METROHM-E.388 dont l'impédance d'entrée de 1000 mégohms nous a permis d'obtenir des sauts potentiométriques de 350 à 400 mV pour les dosages dans l'acide acétique et de 250 à 300 mV pour les dosages dans le diméthylformamide.

L'agitation magnétique (A), l'ultrathermostat et le potentiomètre doivent être reliés à une même terre très efficace. Cette condition est nécessaire à l'obtention de potentiels stables.

III.3.2.2. Etude du DAETP dans l'acide acétique.

Les différents dosages sont suivis potentiométriquement et, avec l'aide du colorant, le cristal violet. Nous avons commencé par reprendre dans ce milieu les dosages précédemment effectués dans l'eau.

Dans tous les dosages en milieu acétique que nous avons effectué, le couple d'électrodes utilisé est un couple d'électrodes TACUSSEL, spécial pour le milieu acide acétique : l'électrode en verre AcOH-B-10 est à remplissage d'acide acétique, ainsi que l'électrode au calomel AcHg-10 qui, elle, est saturée de perchlorate de sodium. Les solutions titrantes ont été examinées dans le chapitre (III.3.1.1).

III.3.2.2.1 Dosage direct par l'acide perchlorique.

Une première difficulté provient de la faible solubilité du DAETP dans l'acide acétique. Il faut utiliser des solutions de concentration inférieure à $10^{-1}M$. Une seconde difficulté provient de l'insolubilité du perchlorate formé lorsque la concentration en DAETP est au départ supérieure à $10^{-3}M$.

Afin de limiter cependant les erreurs possibles avec les solutions très diluées, nous avons opéré de la manière suivante : nous n'introduisons pas les électrodes au début du dosage, mais nous commençons par précipiter la quasi totalité du perchlorate qui se rassemble au fond de la cellule de mesure, et les électrodes sont ensuite plongées dans la solution peu de temps avant le virage. Nous sommes avantage par le fait que le précipité reste collé aux parois de la cellule et que l'agitation ne le remet pas dans la solution. Cette méthode nécessite bien entendu, au préalable, un dosage grossier uniquement avec le colorant. Nous avons pu ainsi doser des solutions entre $5 \times 10^{-2}M$ et $5 \times 10^{-3}M$.

Les équilibres sont longs à atteindre au début du dosage mais nous nous sommes aperçu que le potentiel variait très peu au début et que le saut de potentiel était très brusque.

Le virage correspond à la fixation d'une mole d'acide perchlorique par mole de DAETP. Le résultat est donc identique à celui obtenu dans l'eau.

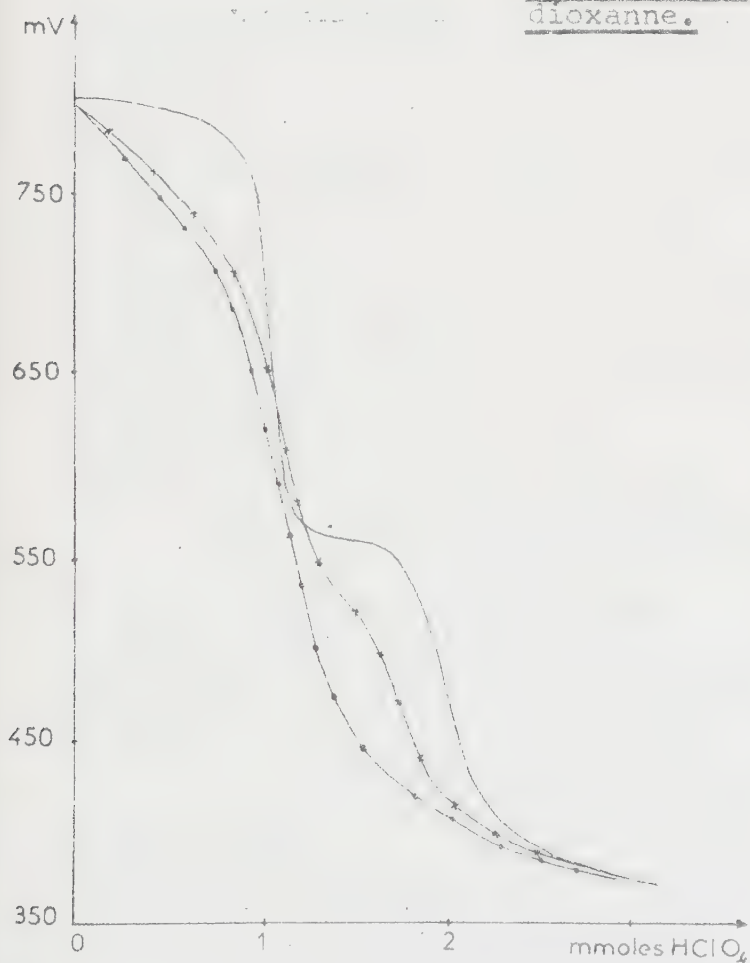
III.3.2.2.2 Dosage par retour au moyen de l'acétate de sodium.

Le perchlorate de diaminoéthylldithiophosphate est soluble dans un excès d'acide perchlorique. Nous avons alors pensé doser le DAETP en présence d'un excès d'acide perchlorique par l'acétate de sodium. Un inconvénient important est venu troubler la bonne marche de ce dosage. Lorsque la concentration initiale en DAETP dépasse 1 à $2 \times 10^{-3}M$, le perchlorate formé commence à précipiter dès que la majeure partie de l'excès d'acide perchlorique est neutralisée. Il apparaît alors un état

métastable avec précipitation et un brusque saut de potentiel, potentiel qui revient ensuite lentement à sa valeur initiale. Cet état dure jusqu'au début du virage correspondant à la neutralisation de l'excès d'acide perchlorique. Le précipité se solubilise alors de nouveau dès que l'acétate de sodium est en excès.

Le dosage est de plus en plus faussé quand la concentration en DAETP est de plus en plus importante. Pour les solutions de l'ordre de $10^{-3}M$, le dosage permet encore de conclure à la fixation d'une seule mole d'acide perchlorique par mole de DAETP.

III.3.2.2.3 Dosage dans le mélange acide acétique-dioxanne.

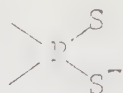


Le diaminoéthylldithio-phosphate est insoluble dans le dioxanne pur, mais soluble dans le mélange acide acétique-dioxanne. Nous avons fait plusieurs dosages en faisant varier le rapport dioxanne-acide acétique de 0,2 à 5. Les résultats sont les mêmes en utilisant l'acide perchlorique dans l'acide acétique ou dans le dioxanne. Quand le rapport des solvants est de 0,2 il y a encore fixation d'une molécule d'acide perchlorique par mole de DAETP. Quand ce rapport atteint 1 la courbe s'étale (Fig.42),

Fig.42 - Dosage du DAETP dans les mélanges acide acétique-dioxanne.

et dès que ce rapport est de 5 nous dosons deux polarités basiques de force inégale. Les deux groupements basiques, théoriquement possibles dans le DAETP, sont alors dosés par l'acide perchlorique.

Il semblerait donc, soit que la forme zwitterion est détruite, soit que la basicité du groupe :



augmente. On constate ainsi l'influence du solvant aprotique qui permet, en milieu acétique, de différencier les deux polarités basiques.

III.3.2.2.4 Dosage en présence d'acétate mercurique.

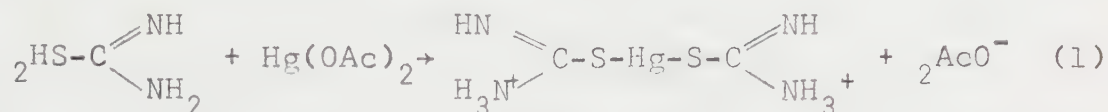
La littérature mentionne un grand nombre de composés qui, impossibles à doser directement par l'acide perchlorique, sont dosables par ce même acide en présence d'acétate mercurique.

Certains, comme les chlorhydrates et les sulfates de bases organiques, possèdent des polarités acide et basique opposées (129). Le dosage direct se trouve entaché d'une erreur par défaut car les acides chlorhydrique et sulfurique sont encore des acides relativement forts dans l'acide acétique et le point d'équivalence ne peut être déterminé avec précision.

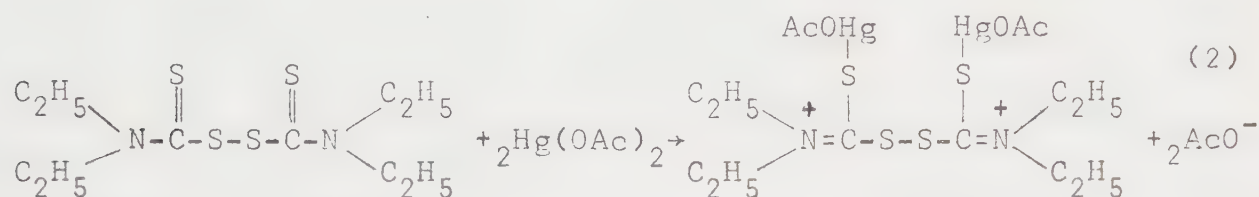
La même méthode est utilisée pour le dosage des halogénures alcalins (128). Sous l'action de l'acétate mercurique, les halogénures sont transformés en sels mercuriques très peu ionisés et en acétate dosé comme dans le cas général.

D'autres composés, plus en rapport avec le nôtre, sont également dosés par cette méthode. Certains composés possédant des groupements (-SH) ou (S=) réagissent avec l'acétate mercurique pour donner des substances directement dosables par l'acide perchlorique (130). Parmi ces composés, le thiocarbamide ressemble fortement au DAETP.

Ce thiocarbamide n'est pas dosable directement par l'acide perchlorique, mais en présence d'acétate mercurique la réaction suivante se produit (1) :



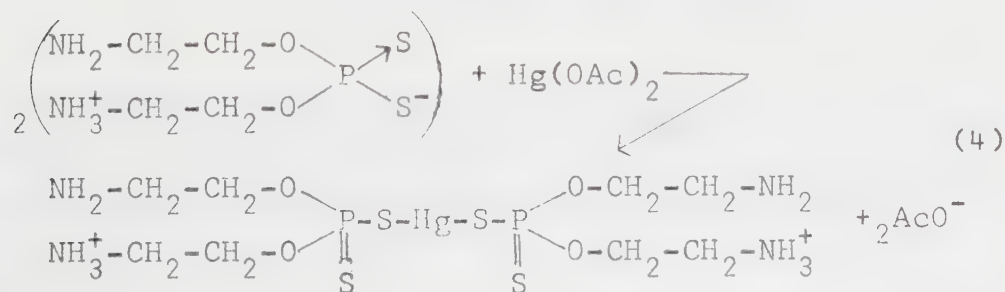
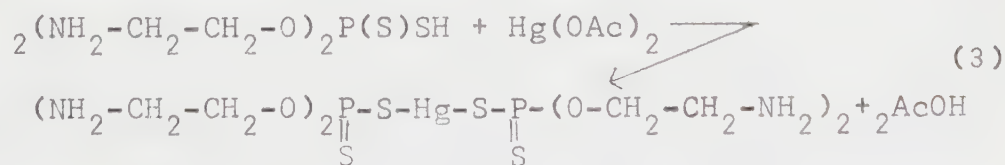
Les groupements NH_2 sont alors dosables directement par l'acide perchlorique. Un autre composé, le "disulfiram" est également dosable en présence d'acétate mercurique après la réaction suivante (2) :



La base formée est alors dosable par l'acide perchlorique. Immédiatement, nous pouvons dire que l'acétate mercurique ne réagit pas sous la forme (2) avec le DAETP mais uniquement sous la forme (1). En effet, les résultats que nous avons obtenu correspondent à la réaction d'une demi-mole d'acétate mercurique par mole de DAETP.

Application au DAETP.

Nous pouvons écrire la réaction entre le DAETP et l'acétate mercurique sous les formes suivantes (3) ou (4) :



Nous avons effectué différents dosages en faisant varier les rapports $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ -DAETP de 0,5 à 2. Les résultats obtenus indiquent que la réaction est totale pour un rapport de 0,5 confirmant ainsi la réaction (3) -Figure 43.

Il y a donc fixation de 2 moles d'acide perchlorique par mole de DAETP au départ. Dès que le rapport initial acétate mercurique-DAETP atteint 1, le dosage devient moins aisé car il se forme un précipité. La meilleure méthode est alors d'ajouter l'acétate mercurique à la solution acétique de DAETP par petites quantités au cours du dosage.

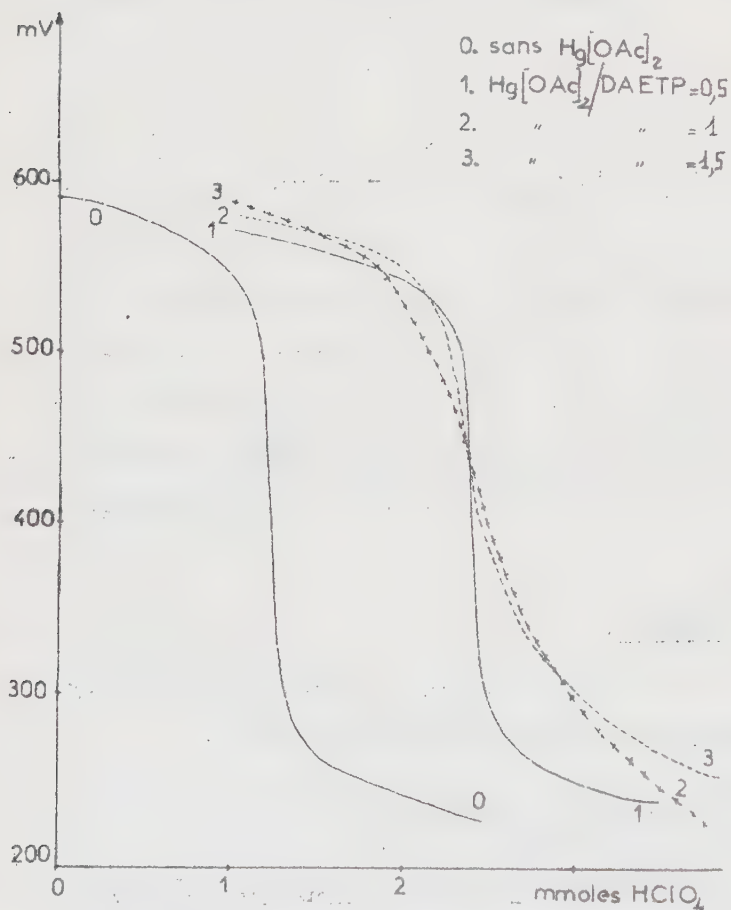


Fig.43 -Dosage du DAETP en présence d'acétate mercurique.

Nous avons confirmé ces résultats par un dosage en retour à l'aide d'une solution titrée d'acétate de potassium dans l'acide acétique. Le mélange acétate mercurique-DAETP est additionné d'un excès d'acide perchlorique, et l'excès d'acide est dosé par l'acétate de potassium.

Il y a donc bien apparition d'un groupement basique nouveau par mole de DAETP lorsqu'on ajoute de l'acétate mercurique.

Nous avons vérifié qu'il était beaucoup plus normal d'écrire la réaction entre

le DAETP et l'acétate mercurique sous la forme (4) que sous la forme (3). En effet, nous avons vérifié que le groupement basique supplémentaire qui apparaît correspond bien à l'apparition

de AcO^- libre. Nous avons, pour cela, opéré dans des conditions identiques mais en remplaçant l'acétate mercurique par le chlorure mercurique. Les résultats se sont montrés différents. La consommation de HClO_4 est de 2 moles par mole de DAETP en présence d'acétate mercurique et cette consommation est de 1 mole par mole de DAETP en présence de chlorure mercurique. Etant donné la faible basicité de l'ion Cl^- en milieu acétique, il est impossible de le doser par l'acide perchlorique. Il faut donc admettre que le DAETP réagit sur l'ion mercurique sous sa forme de zwitterion et que l'acide perchlorique utilisé neutralise le groupement NH_2 restant et l'ion AcO^- libéré par la formation du complexe mercurique.

III.3.2.2.5 Dosages dans le mélange acide acétique-chloroforme.

Des solvants comme le chloroforme et les hydrocarbures additionnés à l'acide acétique ont pour effet d'augmenter le saut potentiométrique lors du dosage du DAETP par l'acide perchlorique. L'influence de ces solvants est limitée par leur faible pouvoir de dissolution. La proportion de tels solvants, bien qu'inférieure à 30% dans l'acide acétique, permet cependant une augmentation du saut potentiométrique de l'ordre de 50 mV.

III.3.2.2.6 Dosages en présence d'anhydride acétique-acétylation.

Le dosage direct par l'acide perchlorique du DAETP en présence d'anhydride acétique montre l'acétylation des groupements NH_2 avec formation d'amide. Cette acétylation est rapide. Pour une solution 10^{-2}M de DAETP dans de l'acide acétique contenant 10% d'anhydride acétique, elle est totale en vingt quatre heures. Le DAETP ne réagit alors plus avec l'acide perchlorique.

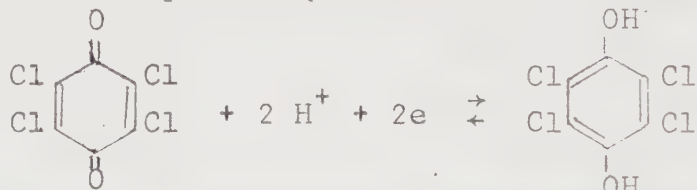
III.3.2.2.7 Détermination des constantes de dissociation dans l'acide acétique.

Avant de traiter la détermination des constantes dans l'acide acétique, nous avons étudié le comportement de deux

systemes d'électrodes en milieu acétique. Nous n'avons pas insisté sur l'utilisation de l'électrode à hydrogène qui est signalée comme ne donnant pas de résultats reproductibles (103, 131). Nous avons essayé l'électrode à chloranil.

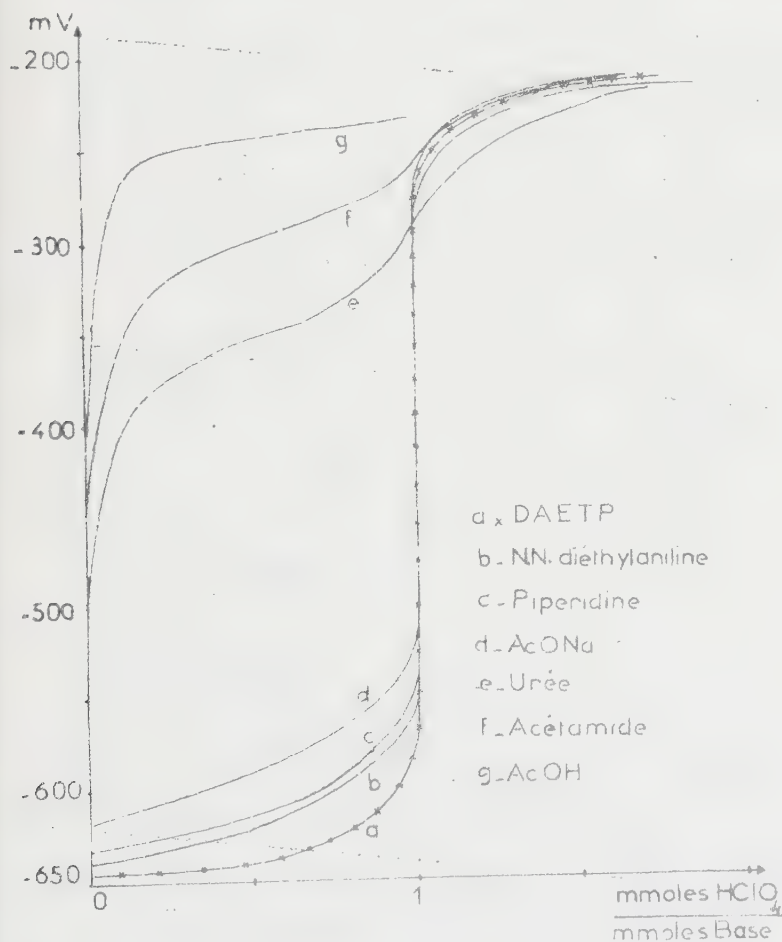
Les deux systèmes d'électrodes utilisés sont :

- Le système "électrode en verre-électrode au calomel" décrit pour les dosages précédents.
- Le système "électrode au chloranil-électrode au calomel". L'électrode au calomel est la même que dans le système précédent. L'électrode au chloranil consiste en une électrode de platine TACUSSEL C.10 plongée dans la solution à titrer saturée en chloranil et tétrachlorohydroquinone. Son fonctionnement consiste en fait en un système oxydo-réducteur dont l'équilibre dépend de l'activité protonique suivant le schéma :



Pour utiliser cette électrode au chloranil dans les meilleures conditions, on dissout, en chauffant légèrement, 300 mg de tétrachloroquinone (chloranil) et 300 mg de tétrachlorohydroquinone dans 30 ml d'acide acétique. La solution est ensuite refroidie et l'excès de chloranil et tétrachlorohydroquinone recristallisé. On peut ensuite ajouter la solution à doser. Il n'est pas recommandé de l'ajouter à chaud en raison des réactions possibles entre les bases titrées et le chloranil. Les produits utilisés pour cette électrode sont des produits Eastman-KODAK. Une étude très complète du comportement de l'électrode en verre vis à vis de l'électrode au chloranil a été faite par A.T. CHENG et R.A. HOWALD (131). L'électrode en verre comporte certains inconvénients : elle est très sensible aux charges électrostatiques, elle présente un potentiel asymétrique et surtout, elle donne des erreurs importantes en milieu acide.

Nous avons dosé, en utilisant ces deux systèmes d'électrodes, des bases connues comme l'acétate de sodium, la pipéridine et la N.N.diéthylaniline, et le DAETP, en solution 0,05M dans l'acide acétique. Nous avons utilisé comme titrant l'acide perchlorique en solution molaire dans l'acide acétique. Nous devons signaler d'abord que le DAETP n'est pas dosable potentiométriquement avec l'électrode au chloranil. Cinq minutes après l'introduction de la solution de DAETP dans la cellule contenant l'acide acétique saturé de chloranil, la décomposition du DAETP commence et le potentiel décroît rapidement (il s'agit probablement d'une oxydation en disulfure) ; c'est pourquoi, dans la figure 44, donnant les résultats de ces dosages, ne figurent que les



courbes de dosage obtenues avec l'électrode en verre comme électrode indicatrice. Nous constatons déjà que le DAETP est une base plus forte que la diéthylaniline qui est pourtant considérée comme l'une des bases les plus fortes dans l'acide acétique.

Pour obtenir une meilleure comparaison entre les deux systèmes d'électrodes, nous plongeons les trois électrodes dans la même solution. Nous avons ainsi, à chaque addition de solution titrante, lu le potentiel correspondant à chaque système d'électrodes.

Fig. 44 - Dosages de bases en solution (0,05M) dans l'acide acétique par l'acide perchlorique (M).

Les résultats sont consignés dans le tableau XIII.

TABEAU XIII

Potentiels obtenus avec les deux systèmes d'électrodes utilisées lors du dosage des bases par l'acide perchlorique en milieu acétique

Solution de base (0,05M)	Electrode au chloranil	Electrode en verre	ΔmV	
<u>Acétate de sodium</u>	-134,2	-654,6	522,2	avant dosage
	-105	-636,1	531,1	1/2 neutralisation (0,75ml $HClO_4$)
	+ 30,8	-520,2	551	neutralisation (1,5ml $HClO_4$)
	+273	-297	570	Après addition de 2 ml $HClO_4$
<u>Pipéridine</u>	-151,8	-675,8	523,5	avant dosage
	-132	-660,5	528	1/2 neutralisation (0,75ml $HClO_4$)
	+ 40,2	-496,8	537	neutralisation (1,5ml $HClO_4$)
	+251,5	-291	542,5	Après addition de 2 ml $HClO_4$
<u>N.N.diéthylaniline</u>	-160,2	-681,7	523,7	avant dosage
	-141,7	-669,5	527,8	1/2 neutralisation (0,75ml $HClO_4$)
	+ 35	-500	535	neutralisation (1,5ml $HClO_4$)
	+247	-291,5	538,5	Après addition de 2 ml $HClO_4$
<u>DAETP</u>	-166,5	-689,5	523	avant virage
	-156,8	-680,5	513,7	après 10 mn
	- 77	-652,5		après 2 h

On constate bien un écart grandissant entre les potentiels lus avec les deux systèmes lorsque l'acidité du milieu augmente.

Le DAETP est donc dans l'acide acétique une des bases les plus fortes lorsqu'il est titré par l'acide perchlorique. Le fait que le DAETP soit une base plus forte que l'acétate de sodium, explique l'impossibilité devant laquelle nous nous sommes trouvé pour doser NH_3^+ par l'acétate de sodium en milieu acétique. Ce dosage a pu être effectué dans l'eau où la soude est une base plus forte que le DAETP.

Remarque -Le comportement des deux systèmes d'électrodes est à peu près le même dans l'acide acétique pur. Les équilibres sont très longs et impossibles à obtenir à mieux d'1mV près pour l'électrode au chloranil et à 1,5 mV près pour l'électrode en verre en trente minutes. Nous avons obtenu des résultats à $\pm 8\text{mV}$ près suivant les expériences. Il n'y a là rien d'anormal car il est impossible d'obtenir des résultats reproductibles avec de tels solvants purs (forte résistance) (103).

-Principe de la détermination des constantes de dissociation dans l'acide acétique.

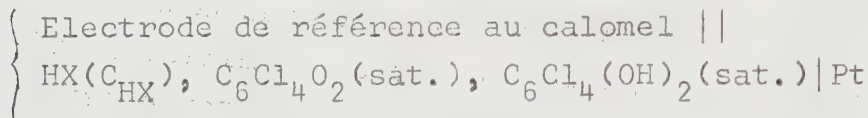
La méthode classique de potentiométrie est utilisée pour déterminer la constante d'autoprotolyse de l'acide acétique et les diverses constantes de dissociation des acides, bases et sels en utilisant comme référence les valeurs de pK de l'acide chlorhydrique et de la pyridine connues avec exactitude. Ces pK de référence ont été déterminés par plusieurs auteurs par spectrophotométrie. Le couple d'électrodes "électrode au chloranil -électrode au calomel" est le plus utilisé.

De nombreux travaux ont été effectués antérieurement (132, 133, 134) à ceux de KOLTHOFF et BRUCKENSTEIN (103). Cependant, ces auteurs semblent avoir été les premiers, en 1956, à donner des résultats corrects. Nous nous sommes basé sur ces travaux en admettant comme exacts les pK de l'acide chlorhydrique et de la pyridine.

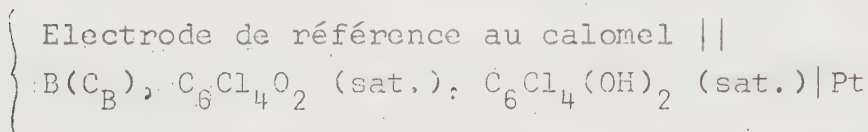
Les deux cellules choisies sont à jonction liquide, l'une est utilisée pour la détermination des pK d'acides et l'autre

pour les pK de bases.

-Cellule A pour la détermination des pK d'acides :

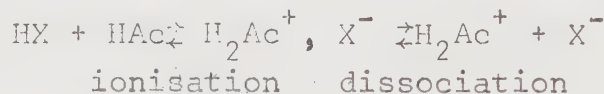


-Cellule B pour la détermination des pK de bases :



.Détermination des constantes acides.

Le comportement d'un acide (HX) dans l'acide acétique (HAc) peut se schématiser ainsi :



L'ionisation conduit à la formation d'une paire d'ions et la constante d'ionisation peut s'écrire :

$$K_i = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{X}^-}}{a_{\text{HX}}}$$

Le coefficient correspondant à la dissociation s'écrit alors :

$$K_D = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{X}^-}}{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{X}^-}}$$

(H⁺ correspondant, dans cette écriture, à H₂Ac⁺).

La constante $K_{\text{HX}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{X}^-}}{a_{\text{HX}} + a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{X}^-}}$ envisagée dans ce qui va suivre est la constante de dissociation globale, et est reliée aux deux précédentes sous la forme :

$$K_{\text{HX}} = \frac{K_i \cdot K_D}{1 + K_i}$$

La force électromotrice de la cellule (A), E_{HX}, est donnée par l'équation (1) où E_j est le potentiel de jonction liquide inconnu et considéré comme constant.

$$E_{\text{HX}} = E_{\text{HX}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \log a_{\text{H}^+} + E_j \quad (1)$$

L'activité du proton solvaté est reliée à la constante de dissociation par l'équation (2) :

$$a_{H^+} = \sqrt{K_{HX} \cdot C_{HX}} \quad (2)$$

Dans cette formule, C_{HX} est considéré comme égal à la somme des activités des formes moléculaires et paires d'ions. Sachant que $a_{H^+} = a_{X^-}$, la combinaison des formules (1) et (2) conduit à l'expression usuelle de E_{HX} (3)

$$E_{HX} = E_{HX}^0 + \frac{RT}{2F} \log K_{HX} + \frac{RT}{2F} \log C_{HX} \quad (3)$$

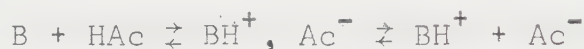
Connaissant K_{HCl} , il est possible de calculer E_{HX}^0 et de déterminer K_{HX} pour les autres acides.

Détermination des constantes basiques.

Le principe est identique et la constante de dissociation globale :

$$K_B = \frac{a_{BH^+} \cdot a_{Ac^-}}{a_B \cdot a_{BH^+, Ac^-}}$$

correspond à :



ionisation dissociation

Par les mêmes calculs que précédemment, on arrive à la formule usuelle (4) :

$$E_B = E_{HX}^0 + \frac{RT}{F} \log K_S - \frac{RT}{2F} \log K_B - \frac{RT}{2F} \log C_B \quad (4)$$

$K_S = a_{H^+} \cdot a_{Ac^-}$ est la constante d'autoprotolyse de l'acide acétique. A partir du pK de la pyridine, on calcule K_S puis on détermine les pK des autres bases étudiées.

Résultats.

Tout ce qui concerne l'appareillage a été décrit au début de cette étude dans l'acide acétique.

1- Calcul de E_{HX}^0 .

A l'aide de différentes solutions d'acide chlorhydrique dans l'acide acétique et en prenant $pK_{(HCl)} = 8,55$, nous avons ob-

tenu $E^0 = 484$ mV. L'application de la formule (3), avec notre système d'électrodes, nous a donné pour l'acide perchlorique un pK de 4,88 (littérature $pK_{HClO_4} = 4,87$). Le calcul de E^0_{HX} est donc correct.

2-Calcul de $pK_{(s)}$.

Nous avons utilisé des solutions de pyridine dans l'acide acétique en prenant $pK_{pyr.} = 6,10$. Nous trouvons un $pK_{(s)}$ de 14,44 en parfait accord avec celui donné par la littérature (14,45). Nous avons utilisé de la pyridine R.P. pour analyses fraîchement distillée.

3-Détermination du pK de quelques bases connues.

Toutes les bases utilisées sont des produits R.P. pour analyses et ont été titrées au préalable. Les résultats sont consignés ci-dessous :

Substance	pK trouvé	pK (littérature)
Urée	10,24	10,24
Acétate de sodium	6,61	$6,58 \pm 0,02$
N.N.diéthylaniline	5,77	$5,78 \pm 0,07$

4-Application au DAETP

Cette détermination a posé un problème en raison de l'action du DAETP sur le chloranil. Toute mesure est faussée au bout de cinq minutes. Mais par l'intermédiaire de l'électrode en verre nous avons obtenu un résultat identique. Nous avons montré que la différence entre les potentiels donnés par les deux systèmes d'électrodes était de $523 \text{ mV} \pm 1 \text{ mV}$ (tableau XIII) pour toutes les bases fortes avant le début du dosage. Nous avons ainsi vérifié que le potentiel de 166,5 mV lu avec l'électrode au chloranil était acceptable. Nous avons trouvé un pK de $5,42 \pm 0,08$ pour une concentration initiale en DAETP de $2,40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Le DAETP est une des bases les plus fortes dans l'acide acétique et il est difficile de demander une très grande précision. On peut constater dans le tableau ci-après que la concentration joue un

grand rôle :

Concentrations $M \times 10^{-2}$	pK
0,240	5,20
0,480	5,32
0,960	5,38
2,40	5,42
4,80	5,50

On constate donc que la polarité basique présente dans le DAETP fait de ce dernier une des bases les plus fortes dans l'acide acétique et même plus forte que la N.N.diéthylaniline. Cet état de choses explique maintenant pourquoi nous n'avons pu doser le groupement NH_3^+ par l'acétate de sodium en milieu acétique alors que nous l'avons dosé par la soude en milieu aqueux. En effet, le DAETP est une base plus forte que l'acétate de sodium dans l'acide acétique mais une base moins forte que la soude dans l'eau.

III.3.2.3. Etude dans le diméthylformamide.

Nous avons pu doser la polarité acide du DAETP en utilisant les méthodes décrites dans le chapitre (III.3.1.2). L'appareillage est le même que celui utilisé pour les dosages dans l'acide acétique. Les électrodes TACUSSEL utilisées sont l'électrode au calomel DMF C 10 et l'électrode en verre DMF B 10. Elles sont à remplissage de diméthylformamide saturé de chlorure de potassium. Il est indispensable de travailler sous azote car, en fin de réaction, nous sommes en présence d'excès de base et l'effet du gaz carbonique n'est pas négligeable. Nous avons utilisé comme base une solution N/10 de potasse dans l'isopropanol. Cette solution s'est révélée aussi efficace dans notre cas qu'une solution de méthoxyde de sodium dans le mélange méthanol-benzène. La solution basique est standardisée avec de l'acide benzoïque. Le diméthylformamide pur PROLABO ou Merck est utilisé sans purification supplémentaire.

Les équilibres sont longs à obtenir et nous nous sommes contenté d'un équilibre tel que la variation de potentiel ne dépasse pas le millivolt à la minute.

Résultats.

Il y a neutralisation d'une mole de DAETP par mole de potasse. Nous n'avons pas déterminé de constante de dissociation dans le diméthylformamide mais nous avons localisé la courbe de dosage du DAETP par rapport à celles d'acides connus (Fig.45).

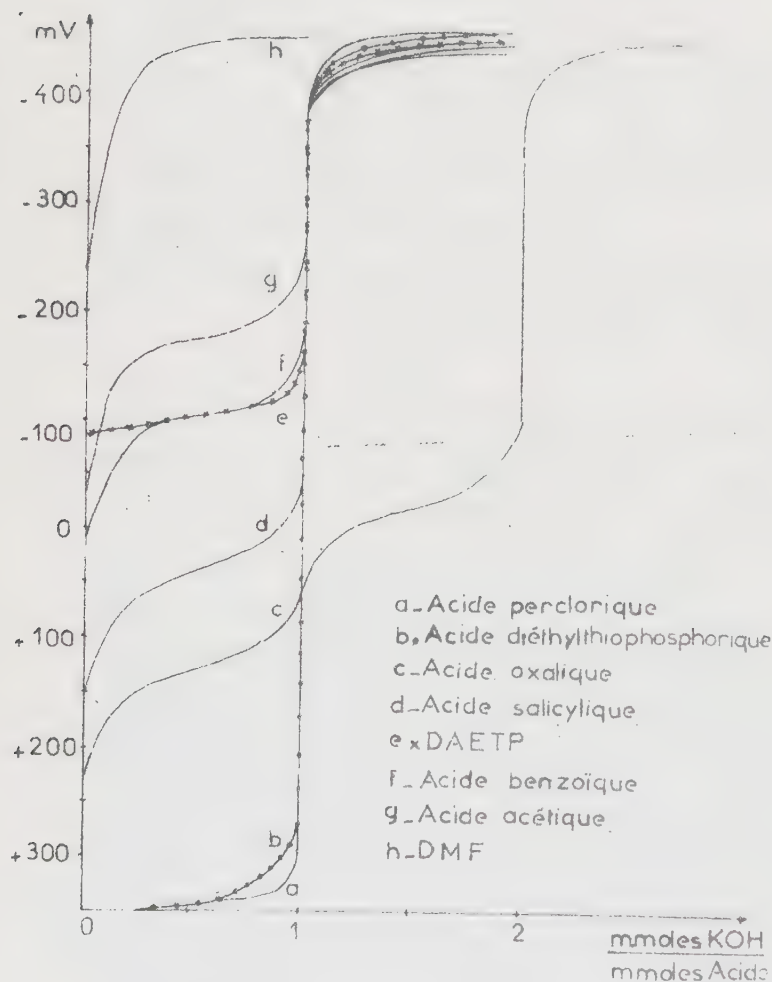


Fig. 45 - Dosages d'acides en solution ($10^{-2}M$) dans le diméthylformamide par la potasse alcoolique $0,1M$.

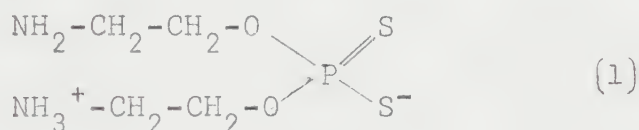
Nous voyons que le DAETP est un acide moyennement faible, de la force de d'acide benzoïque. Dosé dans les mêmes conditions, le diéthylthiophosphate se présente au contraire comme un acide très fort dans le diméthylformamide. Quant à l'acide acétique, il est légèrement moins acide que le DAETP.

L'addition de solvants comme la pyridine ou l'acétonitrile augmente le saut potentiométrique. Une augmentation de l'ordre de 50 mV est observée dans un mélange en quantités égales de diméthylformamide et de pyridine.

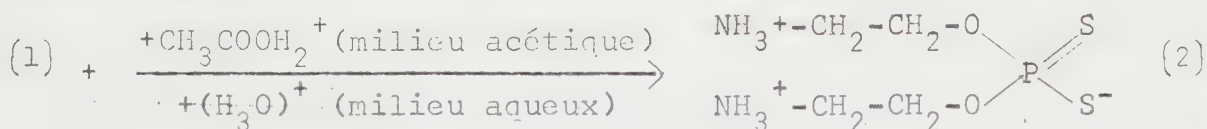
III.4. DERIVES METALLIQUES DE
L'O.O.DI(2 AMINOETHYL)DITHIOPHOSPHATE

Nous dirons immédiatement que l'étude des dérivés métalliques du O.O.di(2 aminoéthyl) dithiophosphate est très compliquée.

Dans l'eau et dans l'acide acétique, la molécule se présente sous l'aspect suivant :



Une première étude qualitative nous a montré que les sels formés variaient suivant l'acidité du milieu. En effet, le DAETP ne se présente pas sous la même forme en milieu acide et en milieu basique.



En milieu basique et dans l'eau seulement :



Nous nous sommes donc placé successivement dans les trois cas précédents :

- en milieu acide.
- en milieu neutre.
- en milieu alcalin.

Nous avons passé en revue un certain nombre de sels, notamment ceux de cobalt, nickel, argent et cuivre, d'abord en milieu acétique puis en milieu aqueux.

Nous avons, dans les différents cas, déterminé potentiométriquement les rapports agent complexant-métal. Quant à l'in-

interprétation des résultats obtenus, nous nous sommes contenté, à défaut de moyens de contrôle, d'émettre le plus souvent des hypothèses sur la nature des sels formés.

III.4.1 Dérivés métalliques de l'O,O-di(? aminoéthyl)dithiophosphate dans l'acide acétique,

Le DAETP donne, avec les différents cations étudiés, des précipités de couleur mal définie allant du gris au jaune et au rose. En milieu acide, on obtient des sels semblables à ceux obtenus avec le diéthylldithiophosphate en milieu non aqueux. Les sels de cobalt, nickel, cuivre II et argent sont respectivement vert, rose lilas, jaune-verdâtre et blanc.

L'étude quantitative a été entreprise sur les sels de nickel et cobalt. Nous disposons en effet des perchlorates correspondants qui sont solubles aux concentrations désirées dans l'acide acétique, et sont dosables par l'ion acétate dans ce milieu.

III.4.1.1 Dosage des perchlorates de nickel et cobalt.

Les perchlorates utilisés sont des produits FLUKA (A.G. PURISS), à six molécules d'eau. Ces sels sont peu solubles dans l'acide acétique et leurs solutions nécessitent une préparation spéciale.

-Préparation des solutions.

En raison de la solubilité restreinte de ces deux perchlorates dans l'acide acétique, il est impossible de préparer des solutions de concentration supérieure à 10^{-2} M.

Pour préparer un litre de solution 10^{-2} M de perchlorate de nickel (ou cobalt), on pèse environ 3,660 g. de perchlorate que l'on dissout dans une quantité connue d'eau, de l'ordre du gramme. Cette solution est versée dans un flacon étalon d'un litre contenant déjà 900 ml d'acide acétique anhydre. L'eau de dissolution, de poids connu, et l'eau de cristallisation due aux

six molécules d'eau sont décomposées par l'addition d'une quantité rigoureusement exacte d'anhydride acétique. Le mélange est fortement agité puis laissé quarante huit heures au repos. La solution est ensuite complétée à un litre.

-Dosage des perchlorates dans l'acide acétique.

Bien que présentant un caractère nettement acide, ces perchlorates sont difficiles à doser dans l'acide acétique anhydre. Le saut potentiométrique n'est pas très important et le point d'équivalence est difficile à localiser. La détection est déjà facilitée par l'utilisation d'une solution d'acétate de sodium N/10, c'est-à-dire 10 fois plus concentrée que celle de perchlorate métallique. De même, l'utilisation de la méthode, dite "méthode différentielle", nous a permis d'augmenter la précision du dosage. Elle consiste à porter sur le graphique $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ en fonction de ΔV (ΔE étant la variation de potentiel correspondant à une variation de volume ΔV due à l'addition de réactif). Pour plus de commodité, on porte en abscisse des ΔV unitaires (la goutte, le dixième de ml, le ml etc... suivant les circonstances). Un exemple de résultats ainsi obtenus est donné sur la figure 46.

Dans le cas présent, le dosage par l'acétate de sodium du perchlorate en présence d'acide perchlorique est plus rapide et plus intéressant. On comprend facilement que la différence de volume en acétate de sodium, entre les courbes 1 et 2 de la figure 47, correspond à la neutralisation du perchlorate. Plus les solutions de perchlorate sont diluées par rapport à celles d'acide perchlorique, plus le dosage est net. L'addition de colorant comme le cristal violet permet de suivre le dosage.

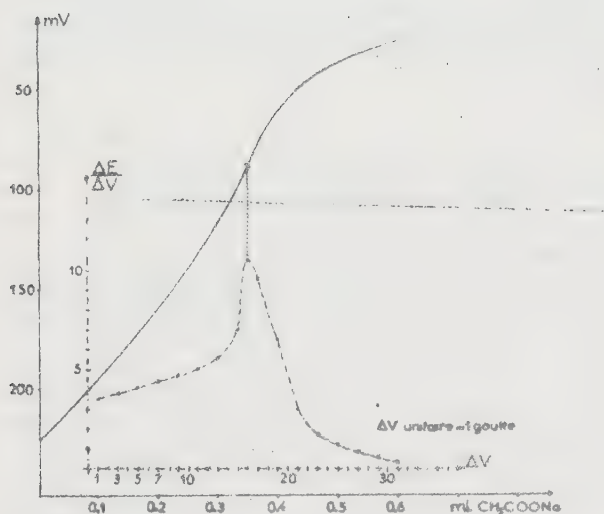


Fig. 46 - Dosage direct du perchlorate de cobalt (ou nickel) par l'acétate de sodium.

(Dosage de a ml de perchlorate métallique)



Fig. 47 - Dosage en présence d'acide perchlorique du perchlorate de nickel (ou cobalt) par l'acétate de sodium.

3 - Dosage de b ml de HClO_4

1 - Dosage de b ml de HClO_4 et a ml de perchlorate

2 - Dosage de b ml de HClO_4 et $2a$ ml de perchlorate.

On trouve ainsi que le perchlorate de cobalt a un titre entre 97 et 98 %, tandis que celui de nickel a un titre entre 95 à 96%. La variation de 1% au maximum entre certains dosages d'un même perchlorate provient de l'état d'hydratation des sels au moment de leur utilisation car ils sont assez hygroscopiques.

III.4.1.2. Etude quantitative des dérivés de nickel et cobalt du DACTP.

La méthode de dosage par potentiométrie en utilisant l'appareillage mis au point pour les dosages en milieu non aqueux. Les solutions de DACTP ($10^{-2}M$), de perchlorate métallique ($5 \times 10^{-3}M$), d'acide perchlorique ($10^{-2}M$) et

d'acétate de sodium ($10^{-1}M$) sont préparées dans l'acide acétique suivant les processus décrits précédemment.

III.4.1.2.1 Dérivés obtenus en milieu acide.

Afin de déterminer la composition des dérivés métalliques obtenus en milieu acide, nous avons effectué les dosages suivants par l'acétate de sodium :

-Dans un premier temps, nous avons suivi la neutralisation d'un mélange d'acide perchlorique titré et de perchlorate métallique.

-Dans un second temps, nous avons suivi la neutralisation du même mélange en présence de DAETP.

Mode opératoire.

On effectue tous les dosages par la même solution d'acétate de sodium. On opère toujours avec le même volume de solution dans la cellule de dosage (60 ml d'acide acétique).

Premier temps : Dosage du perchlorate métallique.

1- On neutralise 0,5 millimole d'acide perchlorique.

2- On neutralise la même quantité d'acide perchlorique en présence successivement de 2,5 - 5 - 7,5 - 10 et 12,5 x 10^{-2} millimole de perchlorate métallique. (Fig.48)

— Deuxième temps : Dosage du perchlorate métallique en présence de DAETP (Fig.49)

1- On neutralise 0,5 millimole d'acide perchlorique en présence de 0,1 millimole de DAETP.

2- On neutralise ce même mélange en présence successivement de 2,5 - 5 - 7,5 - 10 et 12,5 x 10^{-2} millimole de perchlorate métallique.

Résultats.

Les résultats ainsi obtenus sont consignés dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

Rapports acétate/cation et DAETP/cation
obtenus au cours des différents dosages

Solution titrée			Solution titrante	Résultats
HClO ₄ (mmole)	DAETP (mmole)	Perchlorate métallique (mmole)	CH ₃ COONa (mmole)	$r = \frac{\text{acétate}}{\text{cation}}$
0,5	0	0	0,5	-
0,5	0	$2,5 \times 10^{-2}$	0,55	2
0,5	0	5×10^{-2}	0,60	2
0,5	0	$7,5 \times 10^{-2}$	0,65	2
0,5	0	0,1	0,70	2
0,5	0	0,125	0,75	2
0,5	0	0,2	0,90	2
				$R = \frac{\text{DAETP}}{\text{cation}}$
0,5	0,1	$2,5 \times 10^{-2}$	0,4	4
0,5	0,1	5×10^{-2}	0,4	2
0,5	0,1	$7,5 \times 10^{-2}$	0,45	4/3
0,5	0,1	0,1	0,50	1
0,5	0,1	0,125	0,55	0,8
0,5	0,1	0,2	0,75	0,5

Les courbes obtenues lors du dosage du mélange de perchlorate métallique et d'acide perchlorique (Fig.48) ne présentent qu'un seul saut potentiométrique et donnent un rapport $r=2$ conforme aux résultats trouvés lors de la mise au point du dosage des perchlorates métalliques.



Fig. 48 - Dosage par CH_3COONa :

- Dosage de 0,5 mmole de HClO_4
- Dosage de 0,5 mmole de HClO_4
+ 0,2 mmole de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$



Fig. 49 - Dosage par CH_3COONa :

- Dosage de 0,5 mmole HClO_4
+ 0,1 mmole de DAEIP
- Dosage de 0,5 mmole HClO_4
+ 0,1 mmole de DAEIP
+ 0,2 mmole de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$

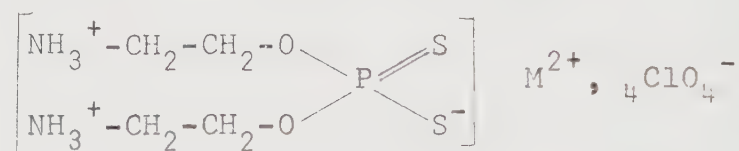
Le volume (a-b) correspond au perchlorate métallique qui a réagi avec le DAEIP.

La neutralisation du mélange HClO_4 et de perchlorate métallique, de DAEIP et de perchlorate métallique, donne une courbe ne présentant qu'un seul saut potentiométrique (Fig. 49). L'examen de la deuxième partie du tableau XIV montre que le point équivalent reste constant tant que le rapport DAEIP/cation est supérieur à 2. Par contre, lorsque ce rapport devient inférieur à 2, on observe toujours un seul saut potentiométrique mais la quantité d'acétate de sodium nécessaire à l'obtention du virage augmente. Les valeurs contenues dans le tableau montrent que la quantité d'acétate de sodium nécessaire pour atteindre le point équivalent augmente proportionnellement à l'excès de cation par rapport à $R=2$.

On peut expliquer ces observations en admettant qu'il se forme un dérivé métallique sans libération de proton. Le cation métallique ne peut donc se placer que sur un radical portant une charge négative sous forme anionique. Il faut donc admettre qu'il se forme un sel métallique du DAETP dont le cation est fixé sur le groupement thiophosphate et sans intervention des groupements aminés.

Cette hypothèse est en accord avec le rapport DAETP/cation égal à 2. En outre, on peut préciser que le sel obtenu entre le DAETP et le cation contient les groupements aminés sous forme de perchlorates. En effet, on constate, tant que R est supérieur à 2, qu'il y a toujours consommation de 0,1 mmole d'acide perchlorique pour 0,1 mmole de DAETP. Le calcul montre également que, pour les valeurs de R inférieures à 2, l'augmentation d'acétate de sodium nécessaire à l'obtention du point équivalent correspond à l'excès de perchlorate de cobalt.

Tous ces résultats nous permettent d'attribuer aux sels, obtenus dans ces conditions, la formule suivante :



III.4.1.2.2. Dérivés obtenus en milieux neutre et alcalin.

Nous avons réalisé des mélanges DAETP/perchlorate métallique et nous avons dosé la basicité restante par l'acide perchlorique. En effet, il est fortement probable que le cation puisse se fixer sur les groupements aminés. Il est également connu que les complexes métalliques des amines ne peuvent pas exister en milieu très acide.

Sachant que pour une molécule de DAETP il y a toujours fixation d'une molécule d'acide perchlorique sur le groupement NH_2 libre, nous avons pensé que l'établissement d'une liaison entre le cation métallique et les groupements aminés devrait, d'une part libérer le proton fixé sur l'une de ces fonctions,

et d'autre part empêcher la fixation d'acide perchlorique sur ces groupements aminés.

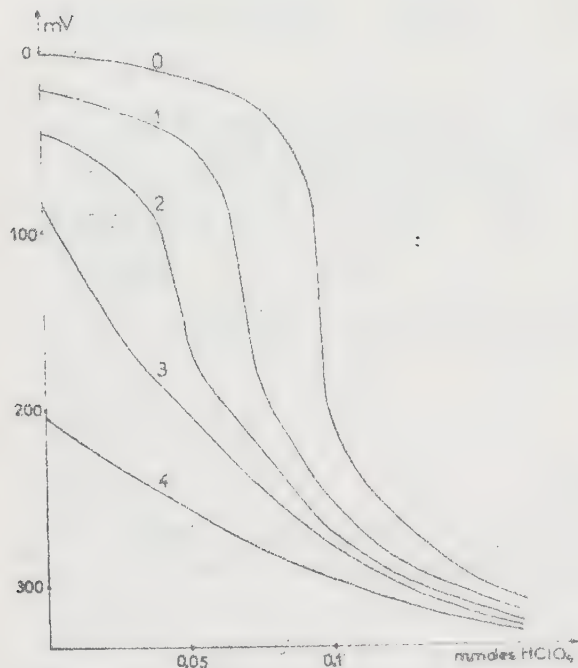
Pour cela, nous avons maintenu constante la concentration en DAETP (0,1 mmole) et ajouté des quantités variables de perchlorate métallique (2,5 - 5 - 7,5 - 10 - 12,5 et 20 x 10⁻² mmole.) Les différents mélanges ainsi réalisés sont dosés par l'acide perchlorique. Les résultats de ces dosages sont consignés dans le tableau XV ci-dessous.

TABLEAU XV

Rapport "DAETP neutralisé par le perchlorate métallique/cation" (R₁) en fonction du rapport "DAETP/cation" initial (R₀)

Solution titrée		Solution titrante		Résultats
DAETP (mmole)	Perchlorate métallique (mmole)	HClO ₄	$R_0 = \frac{\text{DAETP}}{\text{cation}}$	$R_1 = \frac{\text{DAETP neutralisé}}{\text{cation}}$
0,1	-	0,1	-	-
0,1	2,5x10 ⁻²	~0,075	4	≠ 1
0,1	5x10 ⁻²	~0,05	2	≠ 1
0,1	7,5x10 ⁻²	~0,02	4/3	≠ 1
0,1	0,1	pas de saut	1	non calculable
0,1	0,125	pas de saut	0,8	non calculable
0,1	0,20	pas de saut	0,5	non calculable

Les dosages par l'acide perchlorique ne donnent pas des résultats exactement reproductibles. Il y a d'abord la formation de précipités (comme dans les dosages précédents) qui rend difficiles les dosages potentiométriques, mais il y a également, entre les différents dosages, une certaine différence qui fait osciller le rapport R₁ entre 0,9 et 1,1. Nous verrons une explication possible de ce résultat dans la discussion.



D'après le tableau XV et la figure 50, nous constatons les deux faits suivants :

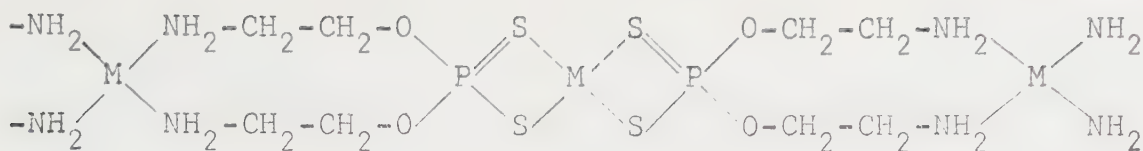
- L'acidité de la solution initiale va en augmentant avec la quantité de cation métallique introduite.
- La quantité d'acide perchlorique nécessaire à l'obtention du point équivalent diminue en fonction de la quantité de cation métallique introduite

Fig. 50 - Dosage par l'acide perchlorique de 0,1 mmole de DAETP en présence successivement de 2,5-5-7,5 et 10×10^{-2} mmole de perchlorate métallique.

On constate que, dès que le rapport R_0 est égal à 1, on ne consomme plus d'acide perchlorique. Ce résultat confirme le rapport R_1 trouvé toujours égal à 1 (en fait, légèrement voisin de 1).

Ces observations s'expliquent en admettant qu'en milieu suffisamment alcalin les fonctions NH_2 se combinent aux cations métalliques. Il est difficile d'envisager une fixation exclusive du cation sur les groupements aminés. En effet, la fixation du cation sur le groupement thionophosphate se fait sans libération de protons et il est impossible de préciser si le cation se fixe simultanément sur les azotes et sur le soufre.

En outre, la facilité avec laquelle les coordinats soufrés conduisent, en présence de nickel, à des composés polymérisés peut laisser envisager la formation de motifs plus lourds et d'enchaînements qui peuvent être représentés par la formule ci-après.



Cet enchaînement linéaire est un des aspects possibles de ces composés polymérisés. On peut également envisager des enchaînements cycliques ou d'autres dans lesquels un même cation est relié en même temps à un groupement aminé et à un groupement soufré. Cependant, le fait d'avoir une polymérisation de ces dérivés expliquerait l'obtention d'un rapport voisin de 1 et non pas rigoureusement égal à 1. Nos résultats expérimentaux ne nous permettent pas de donner plus de précisions sur la composition de ces dérivés.

III.4.2. Sels de l'O,O-di(2 aminoéthyl)dithiophosphate en milieu aqueux.

Le comportement en solution aqueuse du DAETP, en présence de nickel(II) et de cobalt(II), est totalement différent de ce que nous venons de voir en milieu acétique. Les sels obtenus présentent, en milieu acide, la couleur spécifique des cations nickel et cobalt, tandis qu'en milieu alcalin il y a formation de précipités très semblables à ceux des hydroxydes de ces cations.

Une étude potentiométrique, conduite suivant la méthode décrite au chapitre précédent avec l'acide acétique comme milieu, n'a donné aucun résultat. Les nitrates de cobalt et nickel sont aisément dosables, mais la neutralisation par la soude a lieu à un pH compris entre 9 et 10. Cette zone de pH correspondant également à la neutralisation des groupements NH_3^+ par la soude, il a été impossible de connaître l'excès de sel métallique n'ayant pas réagi.

Les courbes obtenues lors de ces dosages ressemblent à celles obtenues par SCHWARZENBACH (136) dans l'étude des sels de cobalt et nickel des polyamines. Il est cependant impossible

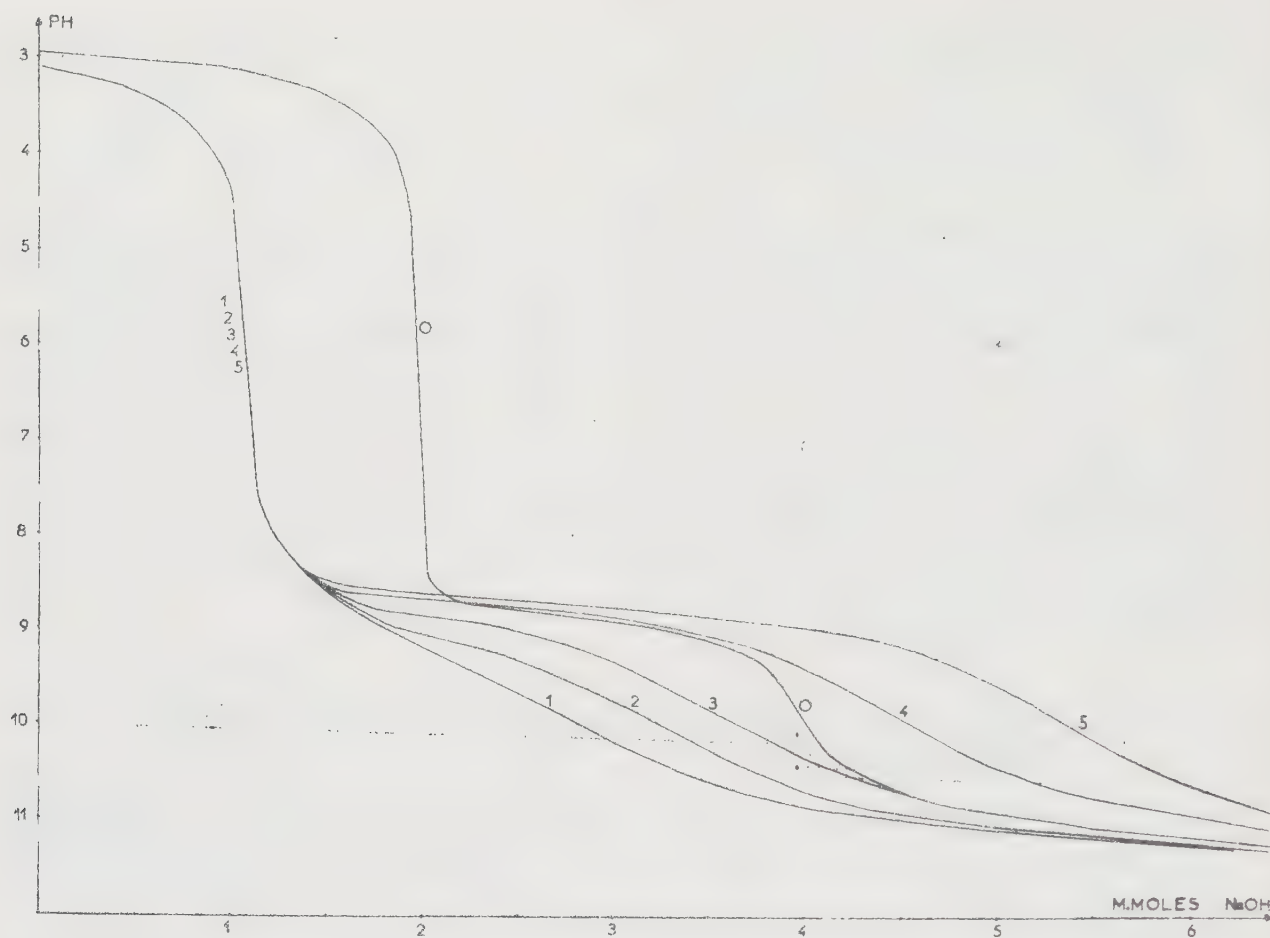


Figure 51 : Dosages par la soude :

- Courbe (o) : 2 mmoles d'acide perchlorique + 1 mmole de perchlorate de M^{2+} .
- Courbe (1) : 2 mmoles d'acide perchlorique + 1 mmole de DAETP
- Courbe (2-3-4-5) : 2 mmoles d'acide perchlorique + 1 mmole de DAETP + respectivement 0,25 - 0,5 - 1 et 1,5 mmoles de perchlorate de M^{2+} .

de donner une composition de ces sels et nous ne sommes même pas sûr qu'ils existent. Il est en effet fort possible, comme dans le cas des diéthylthiophosphates, que ces sels soient totalement dissociés dans l'eau.

Quelques auteurs, notamment JOERGENSEN, qui ont étudié ce problème, ont montré que le sel de nickel du diéthylthiophosphate $[(EtO)_2P(S)S]_2Ni$, obtenu en milieu alcoolique avec une couleur rouge-violette, reprenait la couleur verte du cation mé-

tallique lorsque la solution alcoolique était additionnée d'eau. Par spectrophotométrie, les auteurs ont montré que l'addition de 10% d'eau à la solution alcoolique dissociait à 50% le dithiophosphate de nickel en anion diéthylldithiophosphorique et Ni^{2+} . Ces résultats ont également été obtenus par RIPAN et MIREL (137) qui émettent l'hypothèse de la formation du complexe $(\text{H}_2\text{O})_6((\text{EtO})_2\text{P}(\text{S})\text{S})_2\text{Ni}$.

Nous pensons, malgré ces résultats pas très encourageants, qu'il reste encore beaucoup de travail à faire dans l'étude de ces sels. Une étude plus poussée des dérivés métalliques est encore possible dans l'acide acétique et il serait curieux d'envisager des solvants mixtes comme le mélange acide acétique-dioxanne par exemple. Des études de structure sont également possibles.

CONCLUSIONS GENERALES

Au cours de ce travail, nous avons mis au point une méthode d'analyse des esters phosphoriques et thiophosphoriques par chromatographie sur couches minces de cellulose et de gel de silice. Cette méthode s'est révélée également applicable à d'autres dérivés du phosphore tels que les phosphites, les phosphonates, les phosphinates et leurs homologues "thio" correspondants.

L'analyse des phosphates éthyliques nous a permis de confirmer les difficultés d'obtention d'esters purs, notamment lorsque le nombre d'atomes de phosphore est de deux ou trois dans la molécule d'ester.

Il ressort de cette étude que les pyrophosphate tétraéthylique et tripolyphosphate pentaéthylique, préparés suivant les méthodes signalées dans la littérature, étaient impossibles à obtenir à l'état pur. L'analyse, par radiochromatographie, des mélanges recueillis dans ces conditions nous a donné des résultats très peu différents de ceux obtenus par VAN WAZER au moyen de la "Résonance Magnétique Nucléaire" ; nos résultats confirment l'hypothèse selon laquelle ces di- et triphosphates n'existent que sous forme d'équilibres de réorganisation.

Les thiophosphates minéraux sont apparus comme des produits difficiles à manipuler en raison de leur instabilité et de leur hydrolyse rapide dans l'eau, le seul milieu où ils sont solubles. Il n'est donc pas extraordinaire que les réactions entre ces thiophosphates minéraux et les halogénures d'alcoyles n'aient pu conduire aux esters thiophosphoriques désirés.

L'étude, à différentes températures, sous vide et sous courant d'azote, de mélanges de trithiocarbonate et de polyphosphates de sodium nous a d'abord permis d'obtenir, avec un excel-

lent rendement (85%), un monothiophosphate de sodium très pur et, ensuite, de mettre en évidence l'existence de pyro- et tripolythiophosphates. Il nous a été impossible, ainsi qu'à tous ceux qui en ont tenté la préparation, d'obtenir ces polythiophosphates purs; ils sont toujours accompagnés d'une importante quantité de phosphates dont on ne peut les séparer. L'existence de ces polythiophosphates, prouvée par radiochromatographie à l'aide des isotopes 32 du phosphore et 35 du soufre, est cependant certaine.

L'étude de l'O.O.di(2 aminoéthyl)dithiophosphate (DAETP) nous a révélé l'existence d'une nouvelle série de thiophosphates très intéressants.

En milieu aqueux, nous avons mis en évidence la présence du produit sous forme de zwitterion. La détermination des constantes de dissociation par la méthode de HITCHCOCK a donné deux pK, de 8,57 et 9,71, très voisins. Ces résultats ont été confirmés par la méthode de BJERRUM appliquée au cas présent où deux ionisations se recouvrent.

En milieu non aqueux, nous avons étudié le comportement de cet aminothiophosphate, principalement dans deux solvants : l'acide acétique et le diméthylformamide. Le DAETP existe encore sous forme de zwitterion dans l'acide acétique où une seule des deux fonctions amines est neutralisée par l'acide perchlorique. Les deux fonctions amines sont dosables dans un mélange d'acide acétique et de dioxane où ce dernier intervient par son pouvoir solvatant et dénivellant. La forme zwitterion est confirmée par le dosage, par l'acide perchlorique, du DAETP en présence d'acétate mercurique. Placé sur une échelle d'acidité par rapport à l'acide perchlorique, le DAETP s'est révélé, dans l'acide acétique, une base très forte et notamment plus forte que l'acétate de sodium. Ce résultat explique l'impossibilité de doser les groupements NH_3^+ par l'acétate de sodium.

La détermination des $pK_{(HClO_4)}$ du DAETP et de quelques autres bases connues a permis d'établir le classement suivant, par ordre de basicité croissante, dans l'acide acétique :

acétamide - urée ($pK=10,24$) - acétate de sodium ($pK=6,61$) - pipéridine - N.N.diéthylaniline ($pK=5,77$) - DAETP ($pK=5,48$).

Dans le diméthylformamide, nous avons dosé une fonction acide du DAETP par la potasse alcoolique. Placé sur une échelle d'acidité par rapport à la potasse alcoolique, le DAETP s'est révélé un acide moyennement fort dans le diméthylformamide.

Nous avons tenté l'étude des dérivés métalliques du di(aminoéthyl)dithiophosphate et nous sommes arrivé à des conclusions qui peuvent se résumer ainsi : en milieu acide, les groupements aminés n'interviennent pas et le rapport DAETP/cation obtenu est de 2 ; les sels obtenus ressemblent beaucoup à ceux du diéthylldithiophosphate. En milieu alcalin ou neutre, il y a fixation supplémentaire du cation sur les groupements aminés et le rapport DAETP/cation est trouvé très voisin de 1 ; il est très plausible d'envisager une polymérisation.

Nous pensons qu'il reste encore beaucoup de travail à faire sur cet aminothiophosphate : étude de structure, étude plus approfondie dans le mélange acide acétique-dioxanne, détermination des " pK " des dérivés métalliques dans l'acide acétique etc... Un bon travail peut également être entrepris dans cette série d'aminothiophosphate en faisant varier la longueur ou la forme des chaînes carbonées, en raison des variations probables de solubilité.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) R. CONSDEN - A.H. GORDON et A.P.J. MARTIN - Biochem J. 1944
38, 224.
- (2) E. THILO et H.G. GRUNZE "Chromatographie der kondensierten
phosphate".
- (3) H. HETTLER - J. Chromatog. 1958, 1, 389.
- (4) M. PORTHAULT - Thèse Doctorat Sci. Phys. Lyon 1962.
- (5) L. CONDAL-BOSCH - J. Chem. Educ. 1964, 41, 235 A.
- (6) E. STAHL - Chem. Stg. 1958, 82, 323.
- (7) J.P. EBEL et Y. VOLMAR C.R. Acad. Sci. 1951, 233, 415.
et J.P. EBEL - Thèse Doctorat Sci. Phys.
Strasbourg 1951.
- (8) G.G. BERG - Anal. Chem. 1958, 30, 213.
- (9) T. ROSSEL - Z. Anal. Chem. 1963, 197, 333.
- (10) J. AURENCE - Bull. Soc. Chim. 1963, 30, 1525.
- (11) G.S. HANES et F.A. ISHERWOOD - Nature 1949, 164, 1107.
- (12) F. LEUTHARD et E. TESTA - Helv. Chim. Acta 1951, 34, 931.
- (13) O. PFRENGLE - Z. Anal. Chem. 1957, 158, 81.
- (14) J. CROWTHER - Anal. Chem. 1954, 26, 1383.
- (15) R. ANTOSZEWSKI et J.S. KNYPL - Analyst 1953, 85, 527.
- (16) H.E. WADE et D.M. MORGAN - Nature 1953, 171, 529.
- (17) E. THILO et W. FELDMANN - Z. Anorg. Allg. Chem. 1959,
228, 316.
- (18) E. STEGER et U. SEENER - Z. Anorg. Allg. Chem. 1960, 419, 19
- (19) O.T. QUIMBY et A.J. MABIS et H.W. LAMBE - Anal. Chem. 1954
26, 661.
- (20) E. THILO - Z. Anorg. Allg. Chem. 1953, 333, 473.
- (21) R. RATZ et E. THILO - Z. Anorg. Allg. Chem. 1953, 333, 272.
- (22) C.T. JONES - Ind. Engng. Chem. (ed. anal.) 1942, 14, 536.
- (23) F. CRAMER et H. HETTLER - Chem. Ber. 1958, 91, 1181.
- (24) A. BOULLE - Thèse Doctorat Sci. Phys. Paris 1941.
- (25) R. RATZ et E. THILO - Z. Anorg. Allg. Chem. 1940, 260, 255.
- (26) G.M. KOSOLAPOFF "Organophosphorus Compounds" - J. Wiley
et Fils New York 1950.

- (27) J.R. VAN WAZER "Phosphorus and its compounds" - Vol.II
Interscience Publishers
New York - Londres.
- (27)bis J.R. VAN WAZER - J. Amer. Chem. Soc. 1961, 83, 365.
- (28) E. MULLER "Band XII/Z" "Organische Phosphor. Verbindung"
Georg. Thieme Verlag Stuttgart.
- (29) H. ADLER et W.H. WOODSTOCK - Chem. and Ind. 1942, 51, 516.
- (30) C.A. HOCHWALT - J.H. LUM - J.E. MALOWAN et C.P. DYER
Ind. Engng. Chem. 1942, 34, 20.
- (31) L. ZERVAS et I. DILARIS - Naturwissenschaften 1956, 4, 925.
- (32) A. DESJOBERT - Thèse Doctorat ès-sciences Paris 1950 et
Bull. Soc. Chim. 1947, 14, 809.
- (33) A.D.F. TOY - J. Amer. Chem. Soc. 1948, 70, 3882 et
1950, 72, 2065.
- (34) C.R. NOLLER et G.R. DUTTON - J. Amer. Chem. Soc. 1933,
55, 424.
- (35) J. CAVALIER - C.R. Acad. Sci. 1906, 142, 885.
- (36) P. de CLERMONT - Ann. Chim. et Phys. 3e série 1855, 44, 331.
- (37) A.E. ARBUZOV et B.A. ARBUZOV - Chem. Ber. 1932, 65, 195.
et J. Prakt. Chem. 1931, 130, 103.
- (38) G. SHRADER - Ger. Pat. n°720.577 1942 et U.S. Pat.
n°2336.302 1943.
- (39) W.H. WOODSTOCK U.S. Patent n°2402.703 1946.
- (40) W.J. HALL et R.H. JACOBSON Ind. Engng. Chem. 1948, 40, 694.
- (41) J. MICHALSKY et A. ZWIERZACK - Chem. and Ind. 1960, 376
et Roczn. Chem. 1961, 35, 619.
- (42) E. SCHWARZMANN et J.R. VAN WAZER J. Amer. Chem. Soc.
1961, 83, 365.
- (43) T. MUKAIYAMA et T. FUJISAWA - Bull. Chem. Soc. Jap. 1961,
34, 812 et C.A. 1962, 57, 648b.
- (44) R.B. LEW - H. GARD et F. JAKOB - Talanta 1963, 10, 911.
- (45) C.E. HIGGINS et W.H. BALDWIN - J. Org. Chem. 1951, 21, 1156.
- (46) C. CESARANO et C. LEPSCKY - J. Inorg. Nucl. Chem. 1960,
14, 276.
- (47) H.A. MOULE et S. GREENFIELD - J. Chromatog. 1963, 11, 77.
- (48) F.W. PLAPP et J.E. CASIDA - Anal. Chem. 1958, 30, 1622.

- (49) F. CRAMER "Papierchromatographie" Verlag. Chemie G.M.B.H
Weinheim/Bergstr. 1953.
- (50) J.W. DIECKERT - W.B. CARNEY - R.L. ORY et N.J. MORRIS
Anal. Chem. 1958, 30, 1442.
- (51) G. JAYME et G. HAHN - Angew. Chem. 1960, 72, 520.
- (52) A. SIMON et C. STOLZER - Chem. Ber. 1956, 89, 2253.
- (53) T.H. HANDLEY - J.A. DEAN - Anal. Chem. 1960, 32, 1878.
- (54) H. BODE et W. ARNSWALD - Z. Anorg. Allg. Chem. 1962, 185,
179 et 201.
- (55) R. KLEMENT - Z. Anorg. Allg. Chem. 1947, 253, 237.
- (56) S.K. YASUDA et J.L. LAMBERT - J. Amer. Chem. Soc. 1959,
76, 5356.
- (57) D.P. ELIAS - Acta Crystallogr. 1957, 10, 600.
- (58) G. TRIDOT et J. TUDO - Bull. Soc. Chim. 1960, 1231.
- (59) M.A. WURTZ - Ann. Chim. Phys. 1847, 20, 473.
- (60) C. KUBIERSCHKY - J. Prakt. Chem. 1885, 31, 93.
- (61) R. VOZNESENSKY et I. DUBNIKOFF - J. Gen. Chim. (URSS)
1938, 8, 1296.
- (62) E. ZINTL et A. BERTRAM - Z. Anorg. Allg. Chem. 1940, 245, 16.
- (63) F. KNOTZ - Osterr. Chem. Z. 1949, 50, 128.
- (64) P. NOEGI et M.G. GHOSH - J. Indian. Chem. Soc. 1928, 6, 599.
- (65) E. GLATZEL - Z. Anorg. Allg. Chem. 1905, 44, 65.
- (66) S.B. HEATH et W.R. BENNET U.S. Pat. 2221.796 Nov. 1941.
et C.A. 1941, 35, 1587.
- (67) E.W. YEOMAN - J. Chem. Soc. 1921, 119, 37.
- (68) J.G. WEELDENBURG - Rec. Trav. Chim. 1928, 47, 496 et
C.A. 1928, 22, 1928.
- (69) P.M. CHERCKASSKAYA, A.B. POKOHVER, V.A. KARGIN - Zhur.
Priklad. Khim. 1953, 26, 63 et
C.A. 1953, 47, 5228.
- (70) E.B. WEIDEMAN et A.I. MEOS - Trudy Leningrad Tekstil. Inst.
1958, 7, 110 et C.A. 1960, 54, 8414.
- (71) B.D. STONE et M.L. NIELSEN - U.S. Pat. 2893.835 Juil. 1959
et C.A. 53, 22, 793.
- (72) P. SILBER et M. MAURIN - C.R. Acad. Sci. 1958, 247, 602.
- (73) L. MAIER et J. VAN WAZER - J. Amer. Chem. Soc. 1962, 84
3054.

- (74) E. THILO et G. LADWIG - Monatsber. 1962,4,720.
- (75) E. THILO et G. LADWIG - Angew. Chem. 1960,17,636.
- (76) H. FALIUS - Naturwissenschaften 1964, 51, 287.
- (77) H. ESTOUR - M. PORTHAULT - J.C. MERLIN -Bull. Soc. Chim.
1964, 2843.
- (78) M. CHEVRIER - C.R. Acad. Sci. 1869, 68, 924.
- (79) S. AKERFELDT - Acta Chem. Scand. 1962,16, 1897.
- (80) T.W. MASTIN, - J. Amer. Chem. Soc. 1945,67,1662.
- (81) L.J. BELLAMY et L. BEECHER - J. Chem. Soc. 1952, 1701. et
1953,728
- (82) L.C. THOMAS et R.A. CHITTENDEN - Spectrochim.
Acta 1964,20,467.
- (83) L.W. DAASCH et D.C. SMITH - Anal. Chem. 1951,23,853.
- (84) S. AKERFELDT - Acta Chem. Scand. 1959,13,1479.
- (85) P. COURTEMANCHE et J.C. MERLIN - C.R. Acad. Sci. 1965,
261, 1551.
- (86)
- (87) H. WENKER - J. Amer. Chem. Soc. 1937,59, 422.
- (88) E.T. HOEGBERG et J.T. CASSADAY - J. Amer. Chem. Soc.
1951,73,557.
- (89) R. HIRT et R. BERCHTOLD - Helv. Chem. Acta. 1957,40,1928.
- (90) R.G. BATES - W.E. BOWER et E.R. SMITH - J. Res. Nat.
Bur. Stand. 1956,56,305.
- (91) D.I. HITCHCOCK et A.C. TAYLOR - J. Amer. Chem. Soc.
1937,59,1812.
- (92) P. CLECHET - Thèse Doctorat Sci. Phys. Lyon 1965.
- (93) H.S. HARNED et R.W. EHLERS - J. Amer. Chem. Soc. 1932,
54,1350.
- (94) D.A. MAS INNES et T. SHEDLOVSKI - J. Am. Chem. Soc.
1932,54,1429.
- (95) H.B. VAN DER HEIJDE et A.M.F. DAHMEN - Anal. Chim. Acta
1957,16,378.
- (96) J.A. RIDDICK - Anal. Chem. 1952,24,41 - 1954,26,77 -
1956,28,679.
- (97) J.A. GAUTHIER - Bull. Soc. Chim. 1959,279.
- (98) F. PELLERIN - Bull. Soc. Chim. 1959, 283.
- (99) G. CHARLOT et B. TREMILLON - Les réactions chimiques dans
les solvants et les sels fondus
Masson et Cie -Paris 1963.

- (100) J. KUCHARSKY et L. SAFARICK -Titrations in non aqueous
solvents - Elsevier Publishing
Company - New York 1965.
- (101) N.F. HALL et J.B. CONANT - J. Amer. Chem. 1927,49,3047.
- (102) N.F. HALL - J. Amer. Chem. Soc. 1930,52,5115 et 1931,
53,191.
- (103) I.M. KOLTHOFF et S. BRUCKENSTEIN - J. Amer. Chem. Soc.
1956,78,1 - 1956,78,2974 -
1957,79,5915 - 1957,79,1.
- (104) B. TREMILLON - Bull. Soc. Chim. 1960,1,1940.
- (105) T.L. SMITH et J.H. ELLIOT - J. Amer. Chem. Soc. 1953,
75,3566.
- (106) H. LEMAIRE et H.J. LUCAS - J. Amer. Chem. Soc. 1951,
73,5198.
- (107) T. HIGUCHI - J.A. FELDMANN et C.R. REHM - Anal. Chem.
1956,28, 1120.
- (108) J.S. FRITZ - Anal. Chem. 1950,22,1028.
- (109) R.A. GLENN - Anal. Chem. 1953,25,1916.
- (110) N. VAN MEURS et E.A.M.F. DAHMEN -Anal. Chim. Acta, 1959,21,10
et 443
- (111) J.E. DUBOIS -Mises au point de chimie analytique pure et
appliquée et d'analyse bromato-
logique 5e série -1957-
Ed. Masson - Paris.
- (112) C.W. PIFER et E.G. WOLLISH - Anal. Chem. 1952,24,300.
- (113) C.W. PIFER - E.G. WOLLISH et M. SCHMALL - J. Am. Pharm.
Assoc. 1953,42,509.
- (114) J.P. BILLON - J. Electrochem. Soc. 1960,1,486.
- (115) D.C. WIMER - Anal. Chem. 1958,30,77.
- (116) G.A. HARLOW - C.M. NOBLE et G.E.A. WYLD - Anal. Chem.
1956,28,787.
- (117) M.L. MOSS - J.H. ELLIOT et R.T. HALL - Anal. Chem. 1948
20,784.
- (118) L. MARPLE et J.S. FRITZ - Anal. Chem. 1963,35,1223.
- (119) W.M. BANNICK et R.A. HOLZER - Anal. Chem. 1963,35,1413.
- (120) A.B. THOMAS et E.G. ROCHOW - J. Amer. Chem. Soc. 1957,
79, 1843.
- (121) J.S. FRITZ et R.T. KEEN - Anal. Chem. 1953,25,179.
- (122) S.F. TING - W.S. JEFFERY et E.L. GROVE - Talanta 1960,
3, 240.

- (123) C.A. REYNOLDS - J. LITTLE et M. PATTENGILL - Anal. Chem.
1963,35,973.
- (124) M. KATZ et R.A. GLENN - Anal. Chem. 1952,24,1157.
- (125) A. KIRMAN et N. DAUNE-DUBOIS C.R. 1953,236,1361.
- (126) V.Z. DEAL et G.E.A. WYLD - Anal. Chem. 1955,27,47.
- (127) G. GRAN et B. ALTHIN - Acta. Chem. Scand 1950,5,967.
- (128) O.W. KOELLING - J. Amer. Chem. Soc. 1957,79,2717.
- (129) C.W. PIFER et E.G. WOLLISH - Z. Anal. Chem. 1952,24,300.
- (130) I. BAYER et E. POSGAY - Pharmaz. Zhalle. 1961,100,65.
- (131) A.T. CHENG - R.A. HOWALD et D.L. MILLER -J. Phys. Chem.
1963,67,1601.
- (132) A.E. HUTCHINSON et G.C. CHANDLEE - J. Amer. Chem. Soc.
1931, 53, 2881.
- (133) B.O. HESTON et N.F. HALL - J. Amer. Chem. Soc. 1934,
56,1463.
- (134) J.B. CONANT et N.F. HALL - J. Amer. Chem. Soc. 1927,49,
3047.
- (135) T.H. HANDLEY et J.A. DEAN - Anal. Chem. 1962,34,1312.
- (136) G. SCHWARZENBACH - Helv. Chim. Acta 1950,33,947.
- (137) R. RIPAN et C. MIREL - Revue Roumaine de Chimie 1964,
9, 567.
- (138) J. BJERRUM "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution"
P. Hoase et Son -Copenhagen 1941.
- (139) H. DEELSTRAT, W. VAN DER LEEN, F. VERBECK -Bull. Soc.
Chim. Belge 1963,72,632.

S O M M A I R E

	page
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> - Chromatographie sur papier et sur couches minces des phosphates et thiophosphates minéraux et des phosphates organiques	6
I.1 Chromatographie sur papier	9
I.2 Radiochromatographie	16
I.3 Chromatographie sur couche mince	23
I.4 Application aux phosphates minéraux	29
I.5 Chromatographie des thiophosphates minéraux	42
I.6 Applications aux phosphates organiques	49
I.7 Conclusions	82
<u>CHAPITRE II</u> - Etude des thiophosphates minéraux : -Préparations par réaction entre les polyphosphates et le trithiocarbonate de sodium. -Action sur les halogénures d'alcoyles.	84
II.1 Etude des principaux orthothiophosphates	87
II.2 Etude des réactions en phase solide entre le thiocarbonate de sodium et les polyphosphates de sodium	103
II.3 Essais de préparation d'esters thiophosphoriques à partir des thiophosphates minéraux	128
II.4 Conclusions	137
<u>CHAPITRE III</u> - Etude de l'O.O.di(2 aminoéthyl)dithiophosphate	138
III.1 Préparation	141
III.2 Etude en milieu aqueux	145
III.3 Etude en milieu anhydre	163
III.4 Etude des dérivés métalliques	190
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	204

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

"L'extraction liquide-liquide à contre-courant et son application en chimie minérale"

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. J.C.MERLIN

M. PORTHAULT

Mle G.THOMAS

MM. J.TOUSSET

G.TRIDOT

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 5 Mai 1967

Le Recteur,

